

**Государственный контракт «Самоорганизация, фазовые переходы и свойства
анизотропных нано-, супрамолекулярных и микрогетерогенных сред в магнитном и
механическом полях» № П330 от 28 июля 2009 г.**

Руководитель проекта: Вшивков Сергей Анатольевич

ИТОГОВЫЙ НАУЧНО – ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе
3. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе
4. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований
5. Результаты экспериментальных исследований III этапа
6. Обобщение и оценка результатов исследований по проекту
7. Публикации результатов НИР
8. Заключение
9. Список используемых источников
10. Приложение

1. Введение

В приоритетном направлении науки и техники "Индустрия наносистем и материалов", а также в критической технологии "Нанотехнологии и наноматериалы" важное место уделяется исследованию наноразмерных молекулярных и супрамолекулярных систем. Это междисциплинарное направление включает разработку и исследование свойств «наноразмерных» (размером десятки или сотни ангстрем) архитектур, включая молекулярные и супрамолекулярные системы, состоящие из молекул, связанных в единую систему относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Важной конкретной задачей, решаемой в данной области, является исследование процесса самосборки супрамолекулярных систем. К таким системам относятся растворы жесткоцепных полимеров, молекулы которых диаметром в несколько ангстрем и длиной в несколько сотен ангстрем способны к самоорганизации, приводящей к возникновению жидкокристаллических фаз. Теоретический анализ таких систем был сделан еще в 50-ые годы прошлого века лауреатом Нобелевской премии, профессором П. Флори, который предложил вид фазовой диаграммы таких систем. К настоящему времени фазовые диаграммы некоторых ЖК - систем построены. Однако сведения о механизме сборки наноразмерных макромолекул, приводящей к возникновению ЖК - фазы, отсутствуют. Практически отсутствуют данные и о влиянии внешних полей (магнитного и механического) на фазовые диаграммы систем.

Особый интерес представляют также наноструктурные магнитные жидкости (феррожидкости), сочетающие в себе высокую текучесть и способность к намагничиванию. Феррожидкости представляют собой коллоидные суспензии ферромагнитных частиц в немагнитной жидкости. Типичный диаметр ферромагнитной частицы варьируется в интервале 6 – 20 нм. Таким образом, размер этих частиц меньше, чем размер магнитного домена, поэтому каждая такая частичка однодоменна, ее магнитный момент с хорошей степенью точности может считаться постоянным. Интерес к этим системам вызван как растущей областью их применения в современных промышленных и биомедицинских технологиях, так и широким кругом проблем науки об этих системах. К таким проблемам относятся, например, вопросы о влиянии магнитодипольного взаимодействия частиц и внешнего магнитного поля на структуру, фазовые переходы и реологические свойства феррожидкостей. Так, проблема существенного (на порядки) увеличения вязкости под действием магнитного поля, представляет значительный интерес. Понимание внутренней физической природы этого и других транспортных явлений в феррожидкостях требует изучения влияния магнитного

поля и деформирующего течения на динамику этих систем. Их использование для медицинских целей имеет ряд ограничений, связанных с недостаточной биосовместимостью и стабильностью.

В этой связи перспективным является использование полимеров для создания стабильных, биосовместимых магнитоуправляемых систем, что позволит не только расширить применение магнитных жидкостей, но и получить новые материалы с особыми свойствами. Это связано с тем, что для полимерных объектов различают различные уровни структурной организации, и на каждом из этих уровней возможно проявление различных наномасштабных факторов. Так, индивидуальные полимерные молекулы могут быть рассмотрены как органические наночастицы, различной пространственной структуры. Например, мицеллы, глобулы и дендримеры. С другой стороны, полимерный материал характеризуется определенной структурой упаковки полимерных молекул. И в этой связи для исследователя открывается целая палитра различных полимерных наноструктур. Наноструктурными образованиями в полимерных объектах являются: нанокристаллы, наноразмерные сегменты блок-сополимеров, супрамолекулярные структуры типа «объект - включение», наноразмерные устойчивые флуктуации плотности и т. п. Кроме указанных выше молекулярных и надмолекулярных нанометровых объектов, полимерная наука имеет дело с еще одним объектом структурной организации – это так называемые гибридные наноконпозиционные материалы. Полимерными наноконпозиатами являются материалы полимерной природы, содержащие в качестве гетерофазы наночастицы, равномерно распределенные в полимерной матрице. Создание такого типа композиционных материалов преследует две цели. С одной стороны – это реализация новых физико-химических свойств наночастиц в полимерной матрице, а с другой стороны – возникновением новых свойств материала (например, магниточувствительность), обусловленных суперпозицией вкладов нанометровых частиц и полимерным компонентом. К новым перспективным магнитоуправляемым материалам относятся магнитоэласты. В качестве основы для получения магнитоуправляемых полимерных материалов используют и полиэлектролитные гидрогели, крайне восприимчивые к внешним воздействиям: pH, температуре, ионному составу среды. В ответ на внешнее воздействие гель претерпевает фазовый переход, обусловленный конформационными изменениями полимерных цепей.

Цель проекта – изучение самоорганизации, фазовых переходов и свойств анизотропных нано-, супрамолекулярных и микрогетерогенных сред в магнитном и механическом полях.

Запланированный комплекс экспериментальных и теоретических исследований по Госконтракту № П330 выполнен полностью в течение I и II этапа. В этой связи в течение III этапа проведены дополнительные исследования, а именно: изучено влияние магнитного поля на самоорганизацию наноразмерных молекул и реологические свойства растворов эфиров целлюлозы:

- Определены температурно-концентрационные области существования изотропных и анизотропных фаз систем гидроксиэтилцеллюлоза – вода, гидроксиэтилцеллюлоза – диметилформамид, этилцеллюлоза – диметилацетамид.
- Построены концентрационные зависимости размеров супрамолекулярных частиц данных систем в магнитном поле и в его отсутствие
- Определены зависимости вязкости от скорости сдвига систем гидроксиэтилцеллюлоза – диметилформамид и гидроксипропилцеллюлоза – вода в магнитном поле и в его отсутствие.

Полученные результаты отвечают по своей значимости современному научно – техническому уровню, а данные о влиянии магнитного поля на самосборку наноразмерных молекул и реологические свойства эфиров целлюлозы не имеют аналогов в мировой литературе.

Использовано современное лабораторное оборудование: реометры RHEOTEST RN.4 и RHEOSCOPE HAAKE MARS, ИК-фурье Nicolett 6700 спектрометр, поляризационный микроскоп Olympus BX 51, универсальный анализатор дисперсий наночастиц Brookhaven 90BI-Zeta Plus, спектрофотометры КФК-3 и Helios α .

С использованием экспериментальных и теоретических результатов по теме проекта составлено 8 образовательных программ в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.2010.

По материалам третьего этапа в 2011 г. опубликовано 12 статей в журналах ВАК и зарубежных журналах (за весь период 2009 – 2011 гг. опубликована 21 статья при запланированных 10).

Защищены 10 магистерских диссертаций и две кандидатские диссертации сданы в Диссертационные Советы.

Подготовлены электронные варианты учебных пособий и монографий, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания новых явлений, механизмов или закономерностей:

- 1) Вшивков С.А. «Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях» (монография);
- 2) Вшивков С.А., Суворова А.И., Адамова Л.В., Тюкова И.С., Терзиян Т.В. "Коллоидная химия" (учебное пособие);
- 3) Вшивков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. «Термодинамика полимерных систем» (учебное пособие).
- 4) Зубарев А.Ю. «Введение в гидродинамику» (учебное пособие).

Издано:

- 1) Вшивков С.А. «Фазовые и структурные превращения жидкокристаллических наносистем в механическом и магнитном полях» - Екатеринбург. Из-во Урал. ун-та, 2011. (учебное пособие);
- 2) Вшивков С.А., Тюкова И.С. "Технология получения полимерных композиционных наноматериалов" - Екатеринбург. УрФУ (учебное пособие) (<http://elar.usu.ru/handle/1234.56789/3568>);
- 3) Вшивков С.А., Зубарев А.Ю., Сафронов А.П. "Самоорганизация, фазовые переходы и свойства анизотропных сред в магнитном и механическом полях" - Екатеринбург. АМБ, 2011 (монография).

Проведение запланированных исследований позволяет разработать подходы к созданию магнитореологических жидкостей, вязкость которых может изменяться на несколько порядков в зависимости от напряженности приложенного магнитного поля. Это может использоваться в спецтехнике, а также при создании сенсоров, датчиков, преобразующих энергию магнитного поля в механическую. Сочетание таких свойств как электропроводность, диэлектрическая, магнитная проницаемость, высокая прочность и гибкость, открывает широкие перспективы использования полимерных магнитоуправляемых материалов в медицине, в солнечных ячейках, электролюминесцентных устройствах, элементах магнитной памяти и т.д.

Реализация проекта позволяет ответить на фундаментальные вопросы физики фазовых переходов в анизотропных растворах, мягких материалах и разработать надежные методы прогнозирования поведения этих систем в современных высоких технологиях.

2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе

В отчете 1 этапа представлены результаты исследований, выполненных по Государственному контракту № П330 "Самоорганизация, фазовые переходы и свойства анизотропных нано-, супрамолекулярных и микрогетерогенных сред в магнитном и механическом полях" (шифр "НК-43П") от 28 июля 2009 по направлению "Нанотехнологии и наноматериалы" в рамках мероприятия 1.2.1 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук", федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - изучение самоорганизации, фазовых переходов и свойств анизотропных нано-, супрамолекулярных и микрогетерогенных сред в магнитном и механическом полях.

Проведён поиск и анализ литературы по направлению исследования проблемы за период 1990 – 2008 гг. Систематизированы сведения об исследуемой проблеме и написан аналитический обзор, включающий:

- фазовые переходы и свойства полимерсодержащих наносистем с аморфными, кристаллическими и жидкокристаллическими фазовыми переходами в статических условиях;- самоорганизацию полимерсодержащих наносистем в статических условиях и механическом и магнитном полях;

- фазовые переходы и свойства полимерсодержащих наносистем с аморфными, кристаллическими и жидкокристаллическими фазовыми переходами в механическом и магнитном полях, свойства и динамическое поведение магнитных жидкостей.

Составлен план проведения экспериментальных исследований нано- и супрамолекулярных жидкокристаллических систем, нано- и микрогетерогенных магнитоуправляемых систем (магнитоэластов), магнитонаполненных полиэлектrolитных гидрогелей.

Составлен план теоретического анализа фазовых переходов жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях, теоретического анализа самосборки макромолекул жидкокристаллических нано- и супрамолекулярных систем и план работы изучения магнитных жидкостей.

Описаны планируемые научных результатов в сроки, предусмотренные проектом, и методы построения фазовых диаграмм: метод точек помутнения, поляризационная микроскопия, применение поляризационной фотоэлектрической установки.

Использованы имеющиеся в УрГУ базы данных российских и зарубежных научных

журналов по тематике проекта. Используются экспериментальные и теоретические данные, полученные на кафедре высокомолекулярных соединений за последние 20 лет.

Обоснован и выбран оптимальный вариант направления исследований, обеспечивающий гарантированное выполнение цели проекта в установленные сроки: проработана методология выбора объектов исследования, подготовлены и апробированы методики проведения экспериментов, продумана оптимальная последовательность проведения экспериментальных и теоретических исследований.

Составлен план проведения экспериментальных и теоретических исследований включающий разделы: экспериментальные исследования фазовых переходов и самоорганизации нано- и супрамолекулярных жидкокристаллических систем, экспериментальные исследования нано- и микрогетерогенных магнитоуправляемых систем (магнитоэластов), экспериментальные исследования магнитонаполненных полиэлектролитных гидрогелей, теоретическое исследование магнитных жидкостей, теоретический анализ фазовых переходов жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях, теоретический анализ самосборки макромолекул жидкокристаллических нано- и супрамолекулярных систем, теоретическое и экспериментальное исследование магнитных жидкостей, описание ожидаемых научных результатов в сроки, предусмотренные проектом.

Построены фазовые диаграммы жидкокристаллических растворов гидроксипропилцеллюлозы и цианэтилцеллюлозы.

3. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе

В соответствии с планом работ второго этапа Государственного контракта № П330 от 28 июля 2009 г. выполнен комплекс как экспериментальных, так и теоретических исследований. При проведении экспериментальных работ использованы современные методы исследования с привлечением уникального прецизионного оборудования:

Разработаны методы получения магниточувствительных анизотропных нано-, супрамолекулярных и микрогетерогенных сред: жидкокристаллических растворов жесткоцепных макромолекул (гидроксипропил-, гидроксипропил-, цианэтил-, этилцеллюлозы и др.), нано- и микрогетерогенные магнитных жидкостей на основе оксидов железа, магнитоэластов и магнитонаполненных полиэлектролитных гидрогелей на основе полиакриламида. Полученные системы охарактеризованы: определены размеры частиц, распределение по размерам, физико-химические параметры и свойства (электрокинетический потенциал, удельная поверхность, седиментационная устойчивость, фазовые состояния и пр.)

Методами ДСК, РСА, точек помутнения, поляризационно-фотоэлектрическим, реологическим и с помощью магнитной установки изучены фазовые переходы, фазовые состояния и структура жидкокристаллических систем в статических условиях, в механическом и магнитном полях. Показано, что в статических условиях с уменьшением молекулярной массы полимера пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, смещаются в область более высоких концентраций и более низких температур, что согласуется с теорией Флори. Обнаружено, что с увеличением полярности и потенциала ионизации молекул растворителей и при уменьшении межцепного взаимодействия между макромолекулами ЖК фаза образуется при более высоких концентрациях полимера, что не учитывается в теории Флори. Добавление жесткоцепных макромолекул одного полимера к растворам другого приводит к повышению температур образования анизотропной фазы до 10 градусов и расширению двухфазной области на фазовой диаграмме, что согласуется с теорией Флори.

Проанализировано влияние скорости сдвига, молекулярной массы и концентрации полимера, напряженности магнитного поля на фазовые ЖК переходы в механическом и магнитном полях. Внешнее поле приводит к смене типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, образованию доменов в растворах и к изменению температурно-концентрационных границ ЖК – фаз (расширению температурно-концентрационной области существования ЖК фазы). С увеличением молекулярной массы ЖК - полимера способность его макромолекул к ориентации в полях уменьшается.

Концентрационная зависимость величины ΔT (ΔT – разность температур образования ЖК фазы во внешнем поле и в его отсутствие) описываются кривой с максимумом.

Обнаружена полная аналогия между магнитным и механическим полями в их влиянии на фазовые переходы и структуру ЖК систем.

Концентрационные зависимости вязкости и энтальпии активации вязкого течения ЖК описываются кривыми с экстремумами, концентрации которых соответствуют концентрациям «коридора» сосуществования изотропной и анизотропной фаз.

Растворы ЖК систем являются «системами с памятью»: после прекращения воздействия на них магнитного поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняется в течение многих часов.

Методами статической сорбции, калориметрии, точек помутнения, измерения интенсивности пропускания поляризованного света, поляризационной микроскопии, ДСК, РСА построены фазовые диаграммы, изучены межмолекулярные взаимодействия и проведен термодинамический анализ ряда жидкокристаллических систем: полимер – растворитель, полимер – полимер и полимер – полимер – растворитель. Определены концентрационные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования жидкокристаллических фаз. Рассчитаны концентрационные зависимости параметра Флори-Хаггинса, его энтропийная и энтальпийная составляющие, проведено их сопоставление с данными о межмолекулярном взаимодействии между компонентами.

Методами спектра мутности, релеевского рассеяния света и динамического светорассеяния определены молекулярные параметры и построены концентрационные зависимости размеров нано- и супрамолекулярных частиц в растворах эфиров целлюлозы. Обнаружено, что размеры рассеивающих свет частиц изменяются с увеличением их концентрации от нескольких нанометров до нескольких микрон, при этом в определённом диапазоне составов размер супрамолекулярных частиц практически не меняется. Фазовый ЖК – переход в системах обусловлен резким возрастанием размеров ассоциатов макромолекул. Предложен «пакетный» механизм самоорганизации жесткоцепных макромолекул в растворах.

Методом динамического рассеяния света исследована агрегация наночастиц оксида железа в водных суспензиях магнитных частиц оксида железа в зависимости от pH среды, концентрации дисперсанта и режима диспергирования. Обнаружено, что, несмотря на нанометровый размер частиц и, следовательно, их седиментационную устойчивость, нанопорошки агрегируют в водной суспензии. Сопоставлена эффективность электростатической стабилизации цитратом натрия и стерической стабилизации олигомерными промышленными дисперсантами на основе полиакрилата и

полиметакрилата аммония. Показано, что время ультразвуковой обработки при приготовлении суспензий влияет на эффективность электростатической стабилизации и практически не влияет на степень дезагрегации наночастиц в присутствии стерических стабилизаторов. При электростатической стабилизации суспензий степень агрегации во многом зависит от pH среды, которая определяет величину и знак ζ -потенциала, который в кислых средах положительный, а в щелочных принимает отрицательные значения. Степень агрегации принимает максимальное значение в изоэлектрической точке суспензий. В водных суспензиях оксида железа электростатическая стабилизация является более эффективной, чем электростерическая.

С помощью микрокалориметрии, вибромагнитометрии и механического анализа исследованы термохимические, механические и магнитные свойства магнитоэластов. Показано, что усиление межфазного взаимодействия компонентов полимерной дисперсии способствует снижению коэрцитивной силы магнитотвердых композиций, при этом эластичность полимерной матрицы уменьшается с ростом межфазного взаимодействия.

Методом свободно радикальной полимеризации получены две серии полиэлектролитных гелей на основе сополимера акриламида и акрилата калия, наполненные магнитоактивными порошками микродисперсного феррита стронция и нанодисперсного оксида железа. Определены равновесные степени набухания наполненных гелей в воде в зависимости от степени наполнения. В присутствии нанодисперсного наполнителя степень набухания полимерной матрицы уменьшается в результате образования адсорбционных слоев. Измерены энтальпии набухания наполненных гелей из состояния ограниченного набухания до равновесно набухшего. Рассчитаны величины параметра бинарного взаимодействия Флори-Хаггинса полимерной матрицы с водой в присутствие дисперсного наполнителя, а также энтальпийная и энтропийная составляющая этого параметра. Показано, что бинарный параметр принимает положительные значения, близкие к 1, что в основном определяется его энтропийной составляющей. Получены данные о коллапсе гелей в зависимости от молекулярного и ионного состава среды, а также о деформации гелей в магнитном поле.

В течение второго этапа выполнены *теоретические* исследования. Проведен анализ динамического поведения магнитных жидкостей. Построена теория эволюции цепочечных агрегатов в феррожидкостях с магнитными броуновскими наночастицами, вовлеченных в макроскопическое гидродинамическое течение. Оценено влияние скорости сдвигового течения, а также приложенного магнитного поля на темп эволюции функции распределения цепочечных агрегатов. Показано, что время релаксации существенно зависит от начального и конечного значений скорости сдвига среды.

На основе этого анализа развита статистическая модель вязкоупругих свойств и поведения феррожидкостей. Развита модель позволяет рассчитывать темп изменения напряжения и вязкости феррожидкости после ступенчатого изменения скорости сдвига. Выполнены расчеты характерного времени релаксации напряжения. Теоретические результаты соответствуют известным из литературы экспериментальным данным. Выполненный анализ позволяет с высокой вероятностью предположить, что внутренняя природа вязкоупругого поведения феррожидкостей определяется конечным темпом эволюции внутренних гетерогенных структур в этих системах.

Развита теория эволюции цепочечных агрегатов в суспензиях намагничивающихся неброуновских частиц во внешнем поле. Построена аналитическая модель, позволяющая рассчитывать эволюцию функции распределения по числу частиц в цепочках, проведены компьютерные эксперименты роста цепочек. Для двумерной модели теоретические и компьютерные результаты хорошо соответствуют друг другу.

Построена теория формирования внутренних структур в композициях микронных намагничивающихся частиц в феррожидкости. Показано, что на близких дистанциях, сопоставимых с диаметром намагничивающихся частиц, притяжение между ними меняется на отталкивания, что приводит к их относительной остановке и стабилизации расстояния между этими частицами. Причина такого «стоп-эффекта» состоит в особой конфигурации магнитного поля в промежутках между микронными частицами, вызываемой повышенной концентрацией феррочастиц в этих промежутках.

Развита теория неустойчивостей и автоколебаний в плотных суспензиях. Показано, что эти эффекты могут быть вызваны контактным трением между частицами. На макроскопическом уровне ответственной за появление этих автоколебаний является комбинация эффектов отрицательной дифференциальной вязкости среды и ее вязкоупругости. Исследованы особенности развития реологических неустойчивостей в этих системах, зависимость амплитуды и частоты автоколебаний от заданного механического напряжения.

В рамках теории Флори-Хаггинса проведен анализ влияния механического поля на фазовые переходы в растворах полимеров. Предложено выражение для термодинамического параметра взаимодействия между полимерами в условиях деформирования. Получены уравнения и проведены расчеты, показывающие возможность прогнозирования смещения линий ликвидуса и спинодалей бинарных полимерных систем в механическом поле.

Проанализировано фазовое поведение ЖК систем в магнитном поле. Рассчитана энергия магнитного поля E , запасаемая растворами в магнитном поле. Обнаружена

линейная зависимость между ΔT и $\ln E$ (ΔT – разность температур образования ЖК фазы в магнитном поле и в его отсутствие). Показан пороговый механизм влияния магнитного поля на ЖК - переходы в растворах полимеров. Критическое значение напряженности магнитного поля, вызывающего смещение пограничных кривых, согласуется с величиной $H_{\text{крит}}$, необходимой для фазового перехода холестерического жидкого кристалла в нематический.

Проанализированы данные о структуре растворов эфиров целлюлозы в широком диапазоне составов. Обнаружен переход клубок спираль с увеличением концентрации полимера в растворе. Предложены модель ассоциатов и способ расчета числа макромолекул в супрамолекулярных частицах в изотропной и анизотропной областях.

Полученные результаты отвечают современному научно-техническому уровню, а данные по влиянию магнитного поля на фазовые ЖК переходы полимерных систем не имеют аналогов в мировой литературе.

4. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

В связи с тем, что запланированный комплекс экспериментальных и теоретических исследований по Госконтракту № ПЗ30 выполнен полностью в течение I и II этапа, в течение III этапа были проведены дополнительные экспериментальные исследования, а именно: изучено влияние магнитного поля на самоорганизацию наноразмерных молекул и реологические свойства растворов эфиров целлюлозы:

При проведении экспериментальных работ использованы современные методы исследования с привлечением уникального прецизионного оборудования: реометры RHEOTEST RN.4 и RHEOSCOPE HAAKE MARS, ИК Фурье-спектрометр Nicolett 6700, поляризационный микроскоп Olympus BX 51, универсальный анализатор дисперсий наночастиц Brookhaven 90BI-Zeta Plus, спектрофотометры КФК-3 и «Helios α».

Результаты экспериментальных исследований

- 1) Определены температурно-концентрационные области существования изотропных и анизотропных фаз систем гидроксиэтилцеллюлоза – вода, гидроксиэтилцеллюлоза – диметилформамид, этилцеллюлоза – диметилацетамид.
- 2) Построены концентрационные зависимости размеров супрамолекулярных частиц данных систем в магнитном поле и в его отсутствие.
- 3) Определены зависимости вязкости от скорости сдвига систем гидроксиэтилцеллюлоза – диметилформамид и гидроксипропилцеллюлоза – вода в магнитном поле и в его отсутствие.

Полученные результаты отвечают по своей значимости современному научно – техническому уровню, а данные о влиянии магнитного поля на самосборку наноразмерных молекул и реологические свойства эфиров целлюлозы не имеют аналогов в мировой литературе.

5. Результаты экспериментальных исследований III этапа

Глава 1. Влияние магнитного поля на размеры надмолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы

- 1.1. Объекты исследования
- 1.2. Методика приготовления наносистем на основе эфиров целлюлозы
- 1.3. Методика определения размеров надмолекулярных частиц.
- 1.4. Изучение влияния магнитного поля на самосборку наноразмерных молекул эфиров целлюлозы в растворах.
- 1.5. Выводы

Глава 2. Реологические свойства растворов гидроксиэтил- и гидроксипропил-целлюлозы в магнитном поле

- 2.1. Объекты исследования
- 2.2. Определение динамической вязкости растворов в магнитном поле и в его отсутствие
- 2.3. Результаты и их обсуждение
 - Система ГЭЦ– ДМФА
 - Система ГПЦ – вода
- 2.4. Выводы

Глава 1. Влияние магнитного поля на размеры надмолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы

1.1. Объекты исследования

Полимеры

Гидроксиэтилцеллюлоза производства фирмы «Hercules - Aqualon» со степенью замещения $CS = 2.5$, $M_w = 6.2 \times 10^4$ (**ГЭЦ-1**) (рис. 1.1.1)

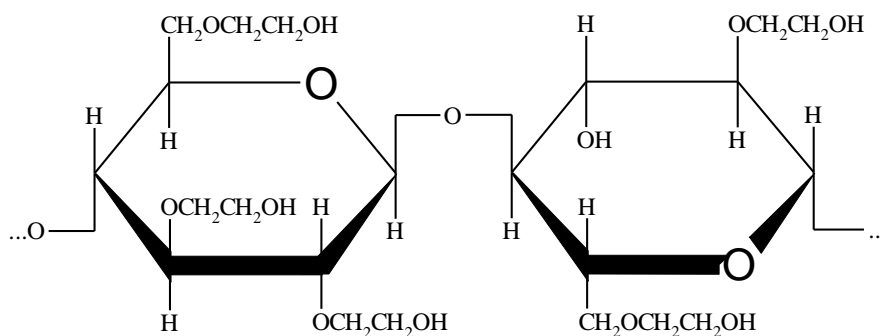


Рис. 1.1.1. Структурная формула гидроксиэтилцеллюлозы. $CS = 2,5$.

Этилцеллюлоза (**ЭЦ**) производства фирмы «Hercules - Aqualon» $CS = 1.5$, $M_w = 1.56 \times 10^5$ (рис. 1.1.2).

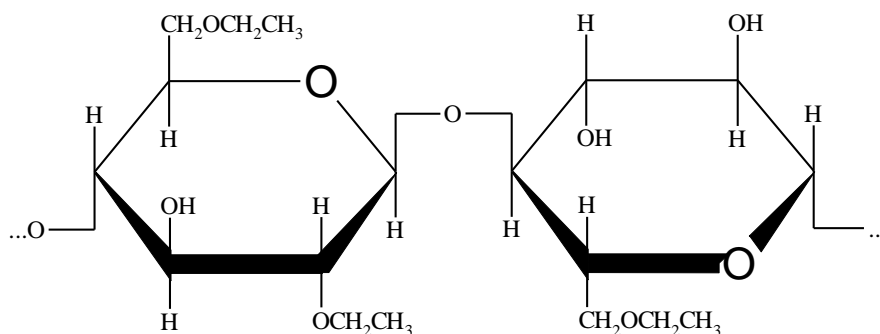


Рис. 1.1.2. Структурная формула этилцеллюлозы. $CS=1,5$.

Растворители

В качестве растворителей использовали: диметилформамид (**ДМФА**) и диметилацетамид (**ДМАА**) квалификации «х.ч.», бидистиллированную воду. Чистоту растворителей контролировали рефрактометрически.

1.2. Методика приготовления наносистем на основе эфиров целлюлозы

Наносистемы на основе эфиров целлюлозы готовили путём растворения приведённых выше эфиров целлюлозы в перечисленных растворителях. Растворы готовили в течение месяца при температуре 298 К (в воде) и 350 К (в **ДМАА** и **ДМФА**).

1.3. Методика определения размеров надмолекулярных частиц

Радиусы супрамолекулярных частиц r_w (средневзвешенное значение) в умеренно концентрированных и концентрированных растворах определяли методом спектра мутности, который был предложен Heller с сотрудниками [1 - 3] и развит Клеиним с сотрудниками [4]. Метод применим для изучения как коллоидных систем, так и для изучения надмолекулярных частиц в растворах полимеров в широком диапазоне составов.

При прохождении пучком света расстояния x в кювете с раствором убывает его интенсивности за счёт рассеяния ($-dI$) на пути dx пропорциональна интенсивности на расстоянии x (I_x) и dx :

$$I = -dI_x dx \quad (1.3.1)$$

Тогда интенсивность прошедшего пучка света через кювету с толщиной раствора l представляется уравнением Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \exp \left(-\tau l \right) \quad (1.3.2)$$

Таким образом, мутность τ определяет количество световой энергии, рассеянной за единицу времени единицей объёма коллоидной системы во всех направлениях, в расчёте на единицу интенсивности падающего пучка. τ численно равна обратной величине средней длины свободного пробега светового кванта в дисперсной системе.

Плавный характер зависимости $\tau = \tau(\lambda)$ на небольшом интервале длин волн $\Delta\lambda$ позволяет аппроксимировать спектр мутности соотношением Ангстрема:

$$\tau \sim \lambda^{-n} \quad (1.3.3)$$

Показатель степени или волновой экспонент n в уравнении 1.3.3 является безразмерной функцией относительного размера частиц α и относительного показателя преломления m и может быть представлен в явном виде:

$$n = -\frac{\partial \lg \tau}{\partial \lg \lambda} \quad (1.3.4)$$

Поскольку на практике с помощью спектрофотометров измеряется оптическая плотность $A = \lg I_0/I$, выразим τ через неё:

$$\tau = 2,303A/l \quad (1.3.5)$$

Подставим 1.3.5 в уравнение 1.3.4 и, принимая l постоянной величиной, получим:

$$n = -\frac{\partial \lg A}{\partial \lg \lambda} = -\frac{\partial \ln A}{\partial \ln \lambda} \quad (1.3.4^*)$$

В работе строили графики зависимости $\ln A - \ln \lambda$ для каждого раствора, по наклону прямой находили значение n . Для определения оптической плотности использовали спектрофотометры КФК-3 и Helios α .

Относительный показатель преломления рассеивающих свет частиц рассчитывали по уравнению:

$$m_{\text{отн}} = \frac{n_{d \text{ полимера}}}{n_{d \text{ растворителя}}} \quad (1.3.6)$$

где $n_{d\text{пол}}$ и $n_{d\text{р}}$ показатели преломления полимера и растворителя соответственно, взятые из литературных данных [4 - 6].

Из литературных данных [4] находили значения относительного размера α по значениям $m_{\text{отн}}$ и n . Параметр α связан со средневзвешенным радиусом рассеивающих свет частиц $\overline{r_w}$ выражением:

$$\alpha = \frac{2\pi\overline{r_w}}{\overline{\lambda_{\text{ср}}}} \quad (1.3.7)$$

где $\overline{\lambda_{\text{ср}}}$ - длина волны проходящего в среде раствора света:

$$\overline{\lambda_{\text{ср}}} = \frac{\lambda_0}{n_{d \text{ растворителя}}} \quad (1.3.8)$$

где λ_0 - длина волны света в вакууме, отвечающая середине прямолинейного участка графика $\ln A - \ln \lambda$.

1.4. Изучение влияния магнитного поля на самосборку наноразмерных молекул эфиров целлюлозы в растворах

Для изучения влияния магнитного поля на размеры надмолекулярных частиц в зазор между полюсами электромагнита EMX PLUS фирмы «Bruker» (рис. 1.4.1) помещали кювету с раствором полимера, которую выдерживали при напряжённости поля 9 кЭ в течение 50 минут. Затем проводили измерения оптической плотности в течение 5-10 мин после прекращения воздействия магнитного поля. Растворы обрабатывали магнитным полем в поперечном и продольном направлении относительно направления светового пучка.

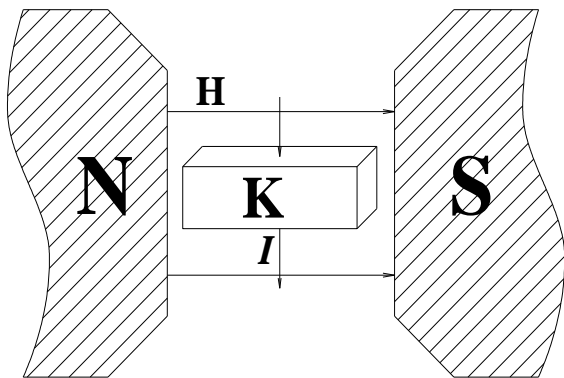


Рис. 1.4.1. Схема проведения эксперимента в магнитном поле (вид сверху).

N и S – полюса электромагнита, K – кювета, **H** – вектор напряжённости магнитного поля, **I** – световой поток.

Исследовано влияние магнитного поля на оптические свойства и размеры надмолекулярных частиц для систем: ЭЦ – ДМАА, ГЭЦ-1 – ДМФА и ГЭЦ-1 – вода. Для всех перечисленных систем обнаружено изменение оптической плотности, причем для системы ЭЦ – ДМАА это проявлялось наиболее отчётливо (рис. 1.4.2).

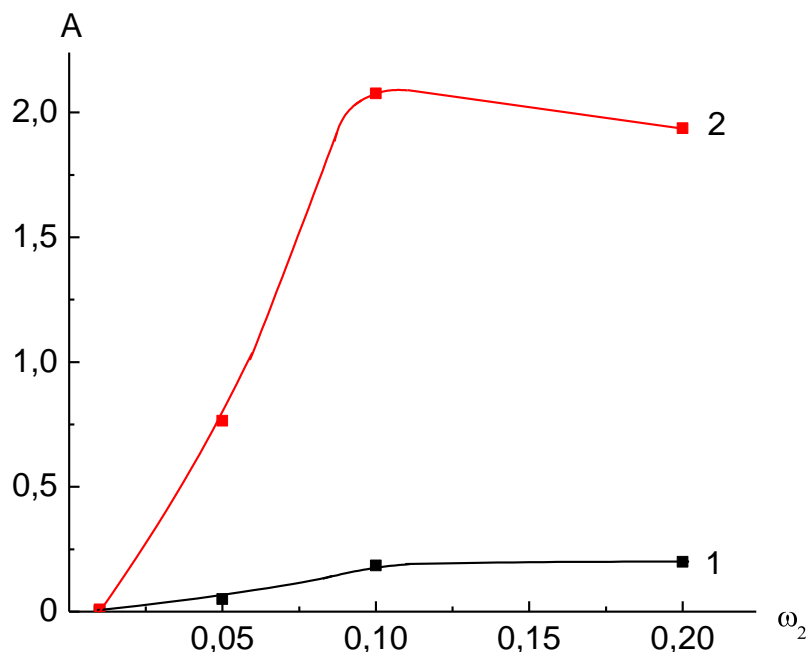


Рис 1.4.2. Концентрационные зависимости оптической плотности для системы ЭЦ – ДМАА: 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $\lambda=490$ нм, $T=298$ К.

Увеличение оптической плотности свидетельствует о дополнительной ассоциации макромолекул, связанной с ориентацией макромолекул своими длинными осями параллельно силовым линиям магнитного поля [7].

Необходимые для расчета r_w типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны приведены на рис. 1.4.3 для системы ГПЦ – этанол.

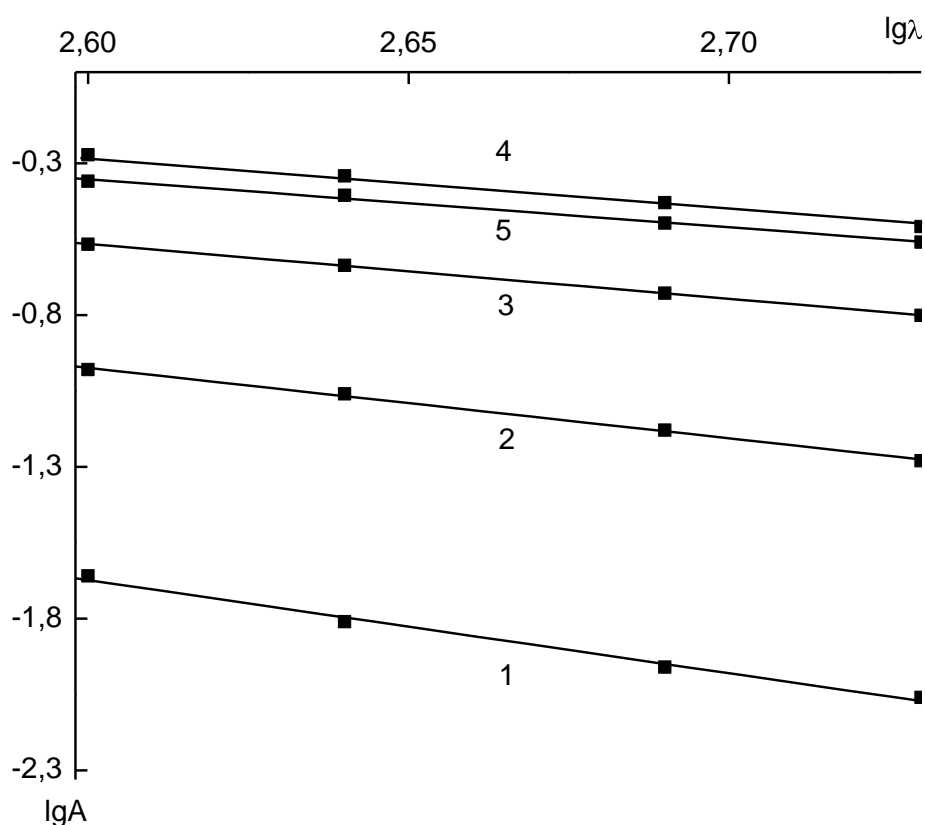


Рис. 1.4.3. Типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны растворов ГПЦ в этаноле: $\omega_{\text{гпц}}=0.01$ (1), 0.05 (2), 0.11 (3), 0.25 (4) и 0.40 (5).

Аналогичные данные получены для остальных перечисленных выше систем. Наблюдается уменьшение A с ростом длины волны, что согласуется с уравнением Ангстрема $A \sim \lambda^{-n}$ [4].

Обнаружено, что при воздействии магнитного поля происходит увеличение размеров рассеивающих свет частиц в изученных системах: ЭЦ – ДМАА, ГЭЦ-1 – ДМФА и ГЭЦ-1 – вода (рис. 1.4.4 – 1.4.6). Это связано с дополнительной ориентацией макромолекул своими длинными осями вдоль направления силовых линий магнитного поля.

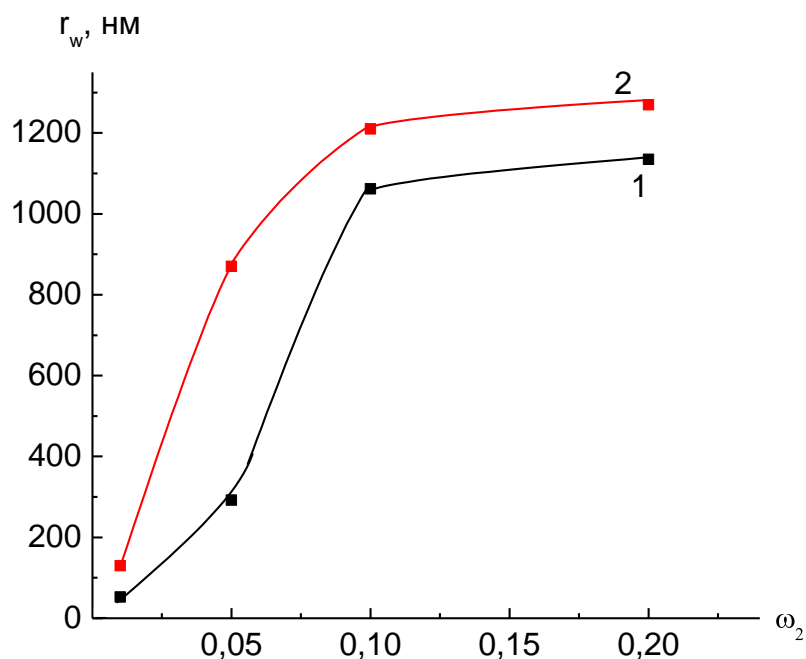


Рис 1.4.4. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц системы ЭЦ – ДМАА: 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $T=298$ К.

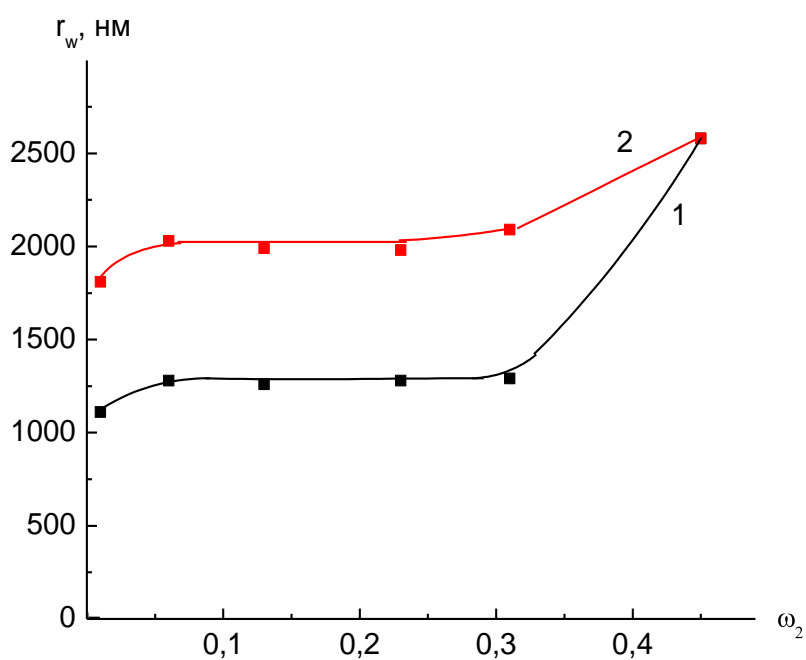


Рис 1.4.5. Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц системы ГЭЦ-1 – ДМФА 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $T=298$ К.

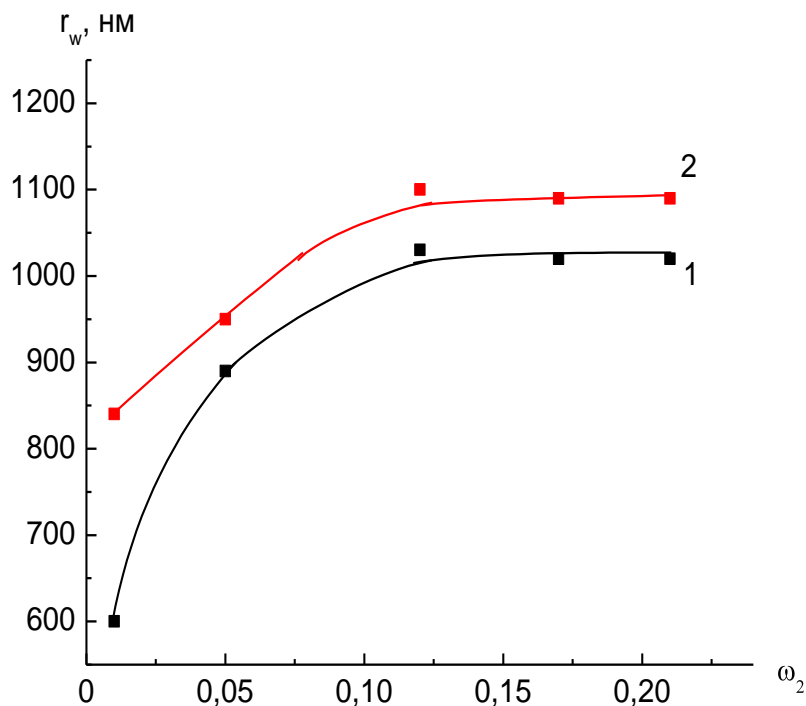


Рис 1.4.6. Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц системы ГЭЦ-1 – вода. 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $T=298$ К.

1.5. Выводы

1. Обнаружено, что магнитное поле приводит к увеличению оптической плотности изученных систем, что свидетельствует о процессах дополнительного структурообразования.
2. Построены концентрационные зависимости размеров надмолекулярных частиц систем ЭЦ – ДМАА, ГЭЦ-1 – ДМФА, ГЭЦ-2 – вода в магнитном поле и в его отсутствие. Показано, что магнитное поле приводит к заметному увеличению размеров надмолекулярных частиц.

Глава 2. Реологические свойства растворов гидроксиэтил- и гидроксипропил-целлюлозы в магнитном поле

2.1. Объекты исследования

Полимеры

Гидроксипропилцеллюлоза производства фирмы «Hercules-Aqualon», степень замещения $СЗ=3$, $M_w=1.6 \times 10^5$ (ГПЦ). Структурная формула приведена на рис. 3.1.1.

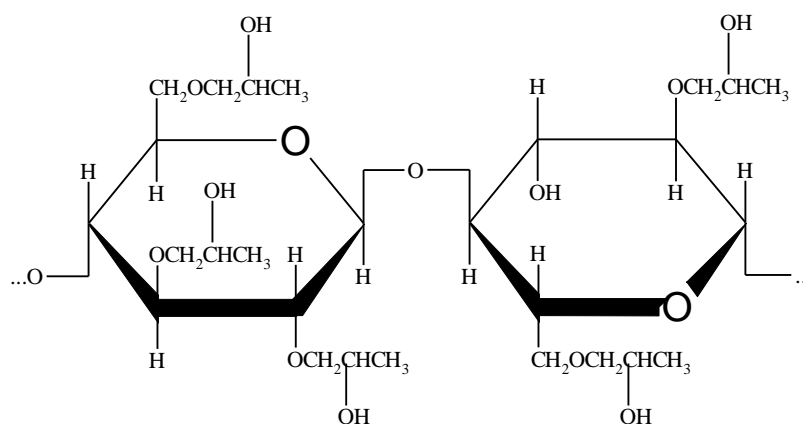


Рис. 2.1.1. Структурная формула гидроксипропилцеллюлозы. $СЗ=2,25$.

Гидроксиэтилцеллюлоза производства фирмы «Hercules - Aqualon» $СЗ=2.5$, $M_w=3.2 \times 10^5$ (ГЭЦ-2) (рис. 2.1.2)

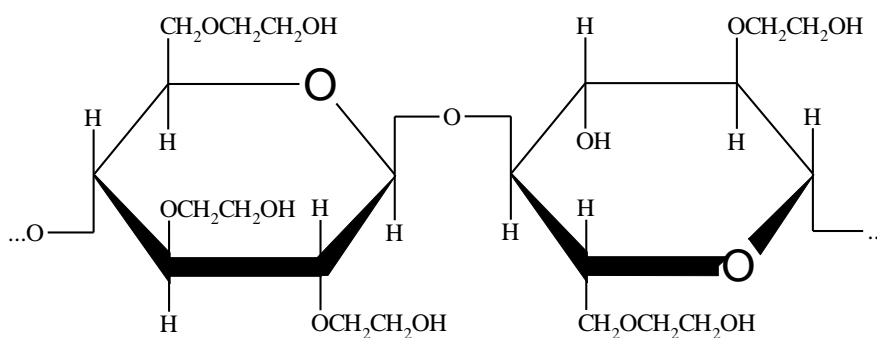


Рис. 2.1.2. Структурная формула гидроксиэтилцеллюлозы. $СЗ=2,5$.

Растворители

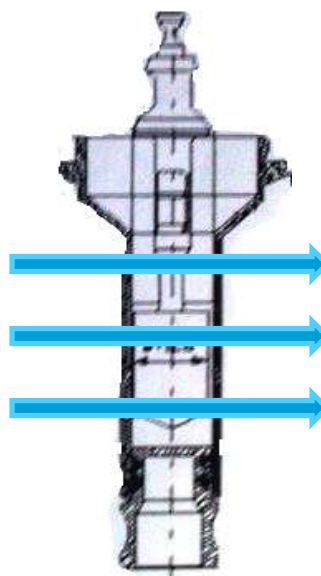
В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и диметилформамид. Чистоту растворителей оценивали рефрактометрически. Растворы готовили при температурах: 298 К (ГПЦ – вода), 353 К (ГЭЦ – ДМФА).

2.2. Определение динамической вязкости растворов в магнитном поле и в его отсутствие

Измерения динамической вязкости растворов ГЭЦ и ГПЦ проводили с помощью приборов Rheotest RN 4.1 и реоскопа HAAKE MARS с измерительным узлом, состоящим из двух коаксиальных цилиндров. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства магнитных жидкостей использовали постоянный магнит, создающий магнитное поле с напряженностью 3.7 кЭ, с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (рис. 2.2.1), и постоянный магнит, создающий магнитное поле с напряженностью 3.6 кЭ, с силовыми линиями, направленными параллельно оси вращения ротора (рис. 2.2.2). Перпендикулярную направленность силовых линий магнитного поля обозначим \perp , параллельную направленность – \parallel



(а)

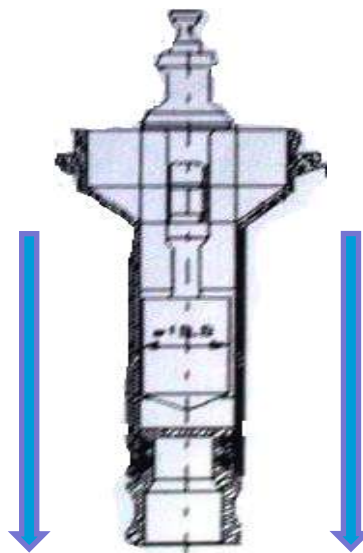


(б)

Рис. 2.2.1. Фотография установки для измерения вязкости суспензии с помощью реометра RN 4.1 в магнитном поле с силовыми линиями направленными перпендикулярно оси вращения ротора (а); схема направления силовых линий (б).



(а)



(б)

Рис. 2.2.2. Фотография установки для измерения вязкости суспензии с помощью реометра RN 4.1 в магнитном поле, с силовыми линиями направленными параллельно оси вращения ротора (а); схема направления силовых линий (б).

Температура во всех опытах составляла 298 К. Скорость сдвига постепенно увеличивали от 0 до 30 с^{-1} в течение 300 с.

При ламинарном течении вязкость η жидкости определяется по формуле[1]:

$$\eta = \frac{M \omega^2 - 1}{\pi \omega d_i^2 L \epsilon^2} \quad (2.2.1)$$

где M – крутящий момент, ω – угловая скорость, $\epsilon = d_a/d_i$, d_i – диаметр ротора (16,6 мм), d_a – диаметр статора (17,95 мм), L – длина рабочей части ротора (25,0 мм).

Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле (рис. 2.2.1), может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя [2]. При работе генератора возникает тормозной момент, который называется электромагнитным моментом. В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемая величина получается больше на величину, связанную с электромагнитным моментом. Электромагнитный момент M_e равен [2]:

$$M_e = \frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a} \Phi \cdot I_{\text{я}} = K \cdot \Phi \cdot I_{\text{я}} \quad (2.2.2)$$

где p – число пар полюсов, N – число проводников обмотки, $2a$ – число параллельных ветвей, Φ – магнитный поток, $I_{\text{я}}$ – ток якоря. Т.к. величины p , N , $2a$ постоянны для данной

машины, то обозначим $\frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a}$ через K . Магнитный поток определяется как [2]:

$$\Phi = BS \cos \alpha \quad (2.2.3)$$

где B – магнитная индукция, S – площадь контура, пересекаемого векторами магнитной индукции, α – угол между вектором магнитной индукции и нормалью к поверхности контура. Так как якорь замкнут сам на себя, то

$$I_{\text{я}} = \frac{E}{R} = \frac{pN}{60aR} n\Phi \quad (2.2.4)$$

где E – э.д.с. генератора, R – электросопротивление якоря, n – частота вращения якоря (ротора). Подставляя (2.2.3) и (2.2.4) в (2.2.2) и заменяя B на H по формуле [2]

$$B = \mu_0 \mu H \quad (2.2.5)$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, μ – магнитная проницаемость среды, и объединяя все постоянные, получаем:

$$M_e = K' \mu^2 H^2 n \quad (2.2.6)$$

Напряженность магнитного поля постоянна. Значение μ для слабомагнитных веществ приведены в таблице.[3].

Таблица

Магнитная проницаемость некоторых слабомагнитных веществ

Вещество	Температура, К	($\mu-1$), 10^{-6}
Воздух	293	0,3
Вода	293	-9,1
Азот	293	-0,0074

Из таблицы видно, что магнитная проницаемость диа- и парамагнетиков отличается от 1 в 5-6 десятичном порядке после запятой. Следовательно, изменение среды практически не должно влиять на величину электромагнитного момента. Т.о., электромагнитный момент существенным образом должен зависеть только от частоты вращения ротора.

Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух (рис. 2.2.3).

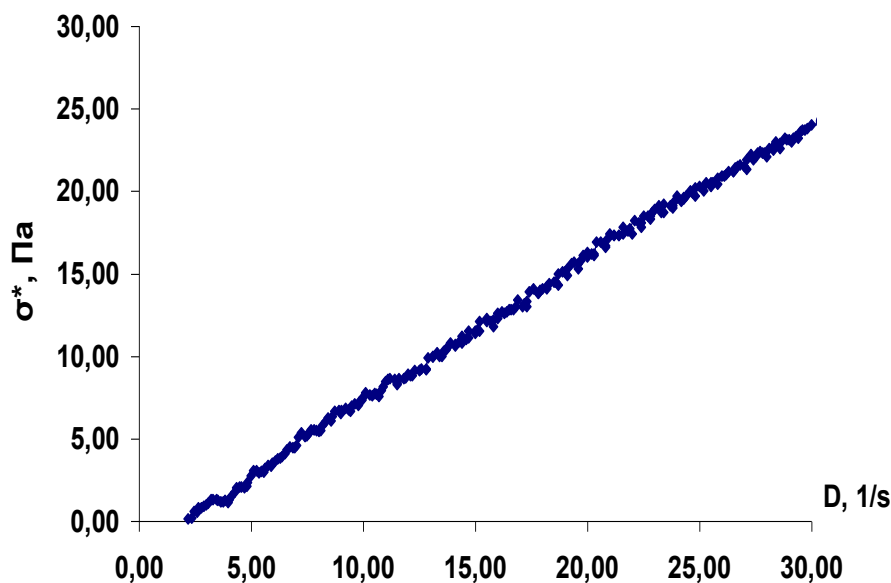


Рис. 2.2.3. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находится воздух – корректировочный график. $N=3,7 \text{ кЭ}$.

Аналогичные измерения провели для воды, и диметилформамида. Все полученные данные по электромагнитному моменту совпали.

При обработке результатов действительное значение напряжение сдвига для растворов получали, как разницу между измеренным и корректировочным при известной скорости сдвига.

При ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора (рис. 2.2.2), как следует из формулы (2.2.3) магнитный поток через вертикальное сечение ротора равен нулю. Тогда из формулы (2.2.2) следует, что электромагнитный момент также равен нулю. Калибровочные опыты с воздухом, водой и ДМФА показали отсутствие измеримого прибором электромагнитного торможения в случае ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора.

2.3. Результаты и их обсуждение

Система ГЭЦ–ДМФА

На рис. 2.3.1 – 2.3.4 приведены результаты исследования реологических свойств растворов ГЭЦ-2 в ДМФА. В исследованном диапазоне массовых долей полимера от 0,15 до 0,25 растворы ГЭЦ-2 в ДМФА при $T=298 \text{ К}$ находятся в жидкокристаллическом состоянии. Видно, что растворы ГЭЦ-2 в ДМФА являются неньютоновскими жидкостями,

что проявляется в уменьшении вязкости при увеличении напряжения сдвига. Это согласуется с литературными данными для других ЖК – систем [4] и свидетельствует о разрушении исходной структуры растворов полимера и ориентации макромолекул в процессе деформации.

Из рис. 2.3.1 – 2.3.3 видно, что при наложении постоянного магнитного поля вязкость системы ГЭЦ-2 – ДМФА уменьшается. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее эффект.

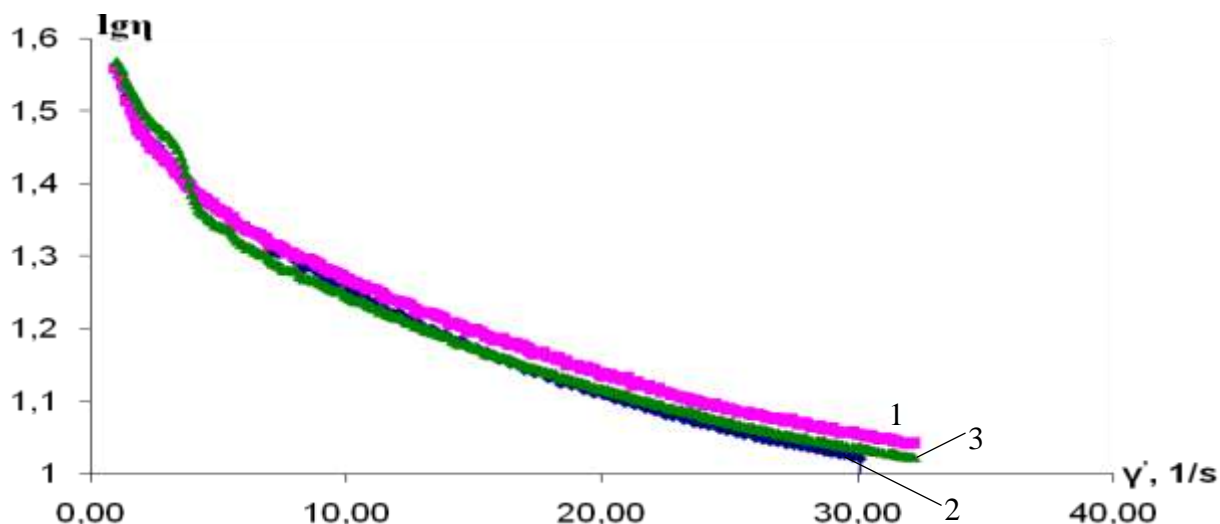


Рис. 2.3.1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГЭЦ-2 в ДМФА с $\omega_2=0.15$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3).

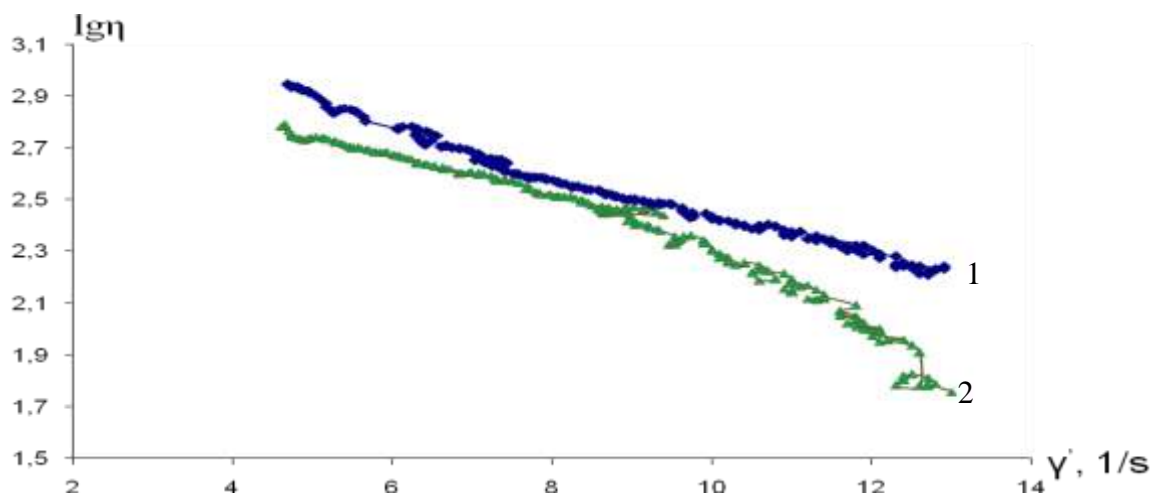


Рис. 2.3.2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГЭЦ-2 в ДМФА с $\omega_2=0.25$ при $H=0$ (1) и $3,7 \perp$ кЭ (2).

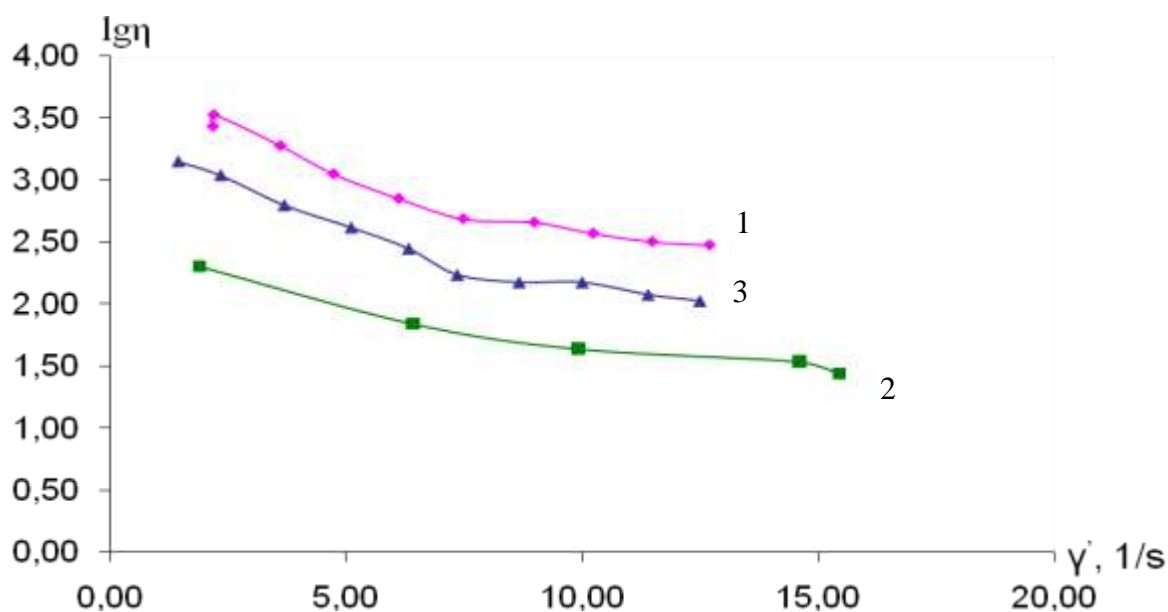


Рис. 2.3.3. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГЭЦ-2 в ДМФА с $\omega_2 = 0,30$ при $H = 0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3).

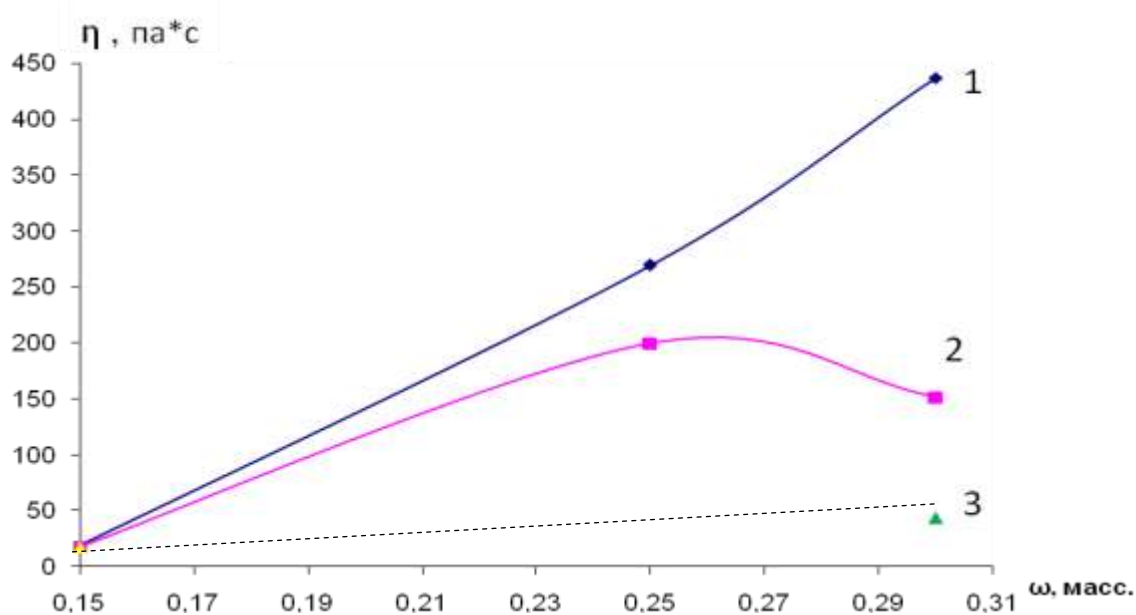


Рис 2.3.4. Зависимость вязкости растворов системы ГЭЦ-2 – ДМФА от массовой доли полимера при скорости сдвига 10 с^{-1} при $H = 0$ (1), $3,7 \perp$ (2), $3,6 \parallel$ кЭ (3).

Как следует из литературных данных [4], макромолекулы ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям. При этом магнитное поле действует не на отдельные молекулы, а на группы молекул. Эта ориентация обусловлена не наличием постоянных магнитных доменов, а молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекулы [4].

Процессы, протекающие при деформации раствора в постоянном магнитном поле, можно представить с помощью следующих схем:

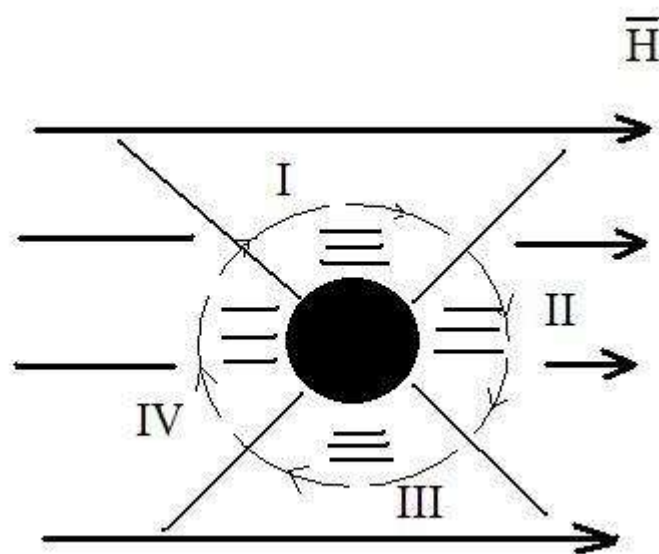


Рис. 2.3.5. Схема течения раствора в постоянном магнитном поле с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (вид сверху).

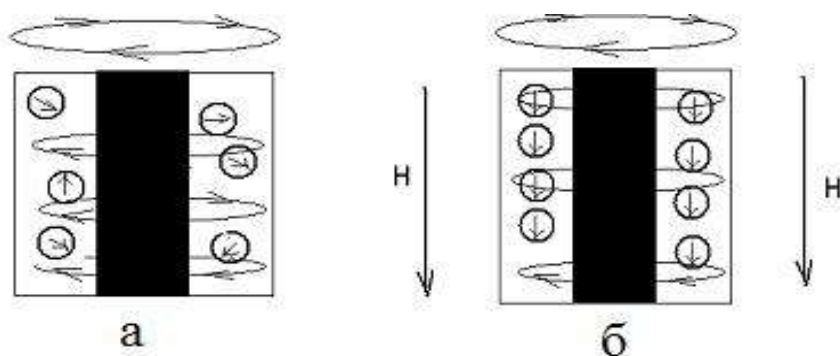


Рис. 2.3.6. Схема течения раствора (вид сбоку): а – в отсутствие магнитного поля; б – в магнитном поле с силовыми линиями, направленными параллельно оси вращения ротора.

Схема, представленная на рис. 2.3.5, позволяет предположить, что в случае направления силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора ориентация в квадранте I и III способствует течению раствора (вязкость уменьшается), а в квадранте II и IV – наоборот препятствует (вязкость увеличивается). Обнаруженное уменьшение вязкости свидетельствует о преобладании ориентационных процессов макромолекул в квадранте I и III.

В случае направления силовых линий параллельно оси вращения ротора (рис. 2.3.6) макромолекулы ГЭЦ ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, в результате чего и происходит уменьшение вязкости. При этом эффект уменьшения вязкости в постоянном магнитном поле с направлением силовых линий параллельно оси

вращения ротора больше, чем в постоянном магнитном поле с направлением силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора.

Система ГПЦ – вода

На рис. 2.3.7 – 2.3.12 приведены результаты исследования реологических свойств системы ГПЦ – H_2O .

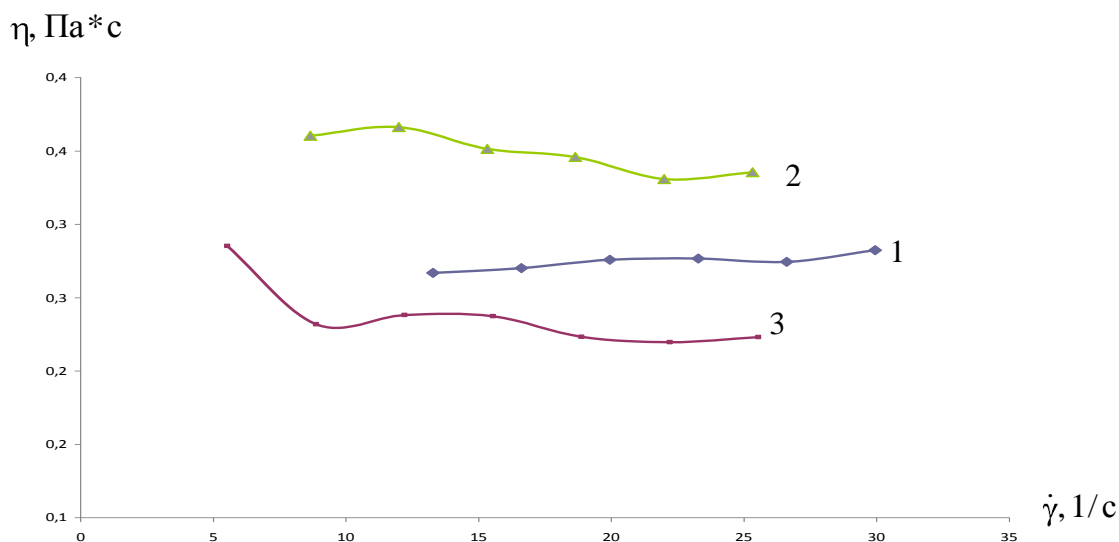


Рис. 2.3.7. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0.05$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3).

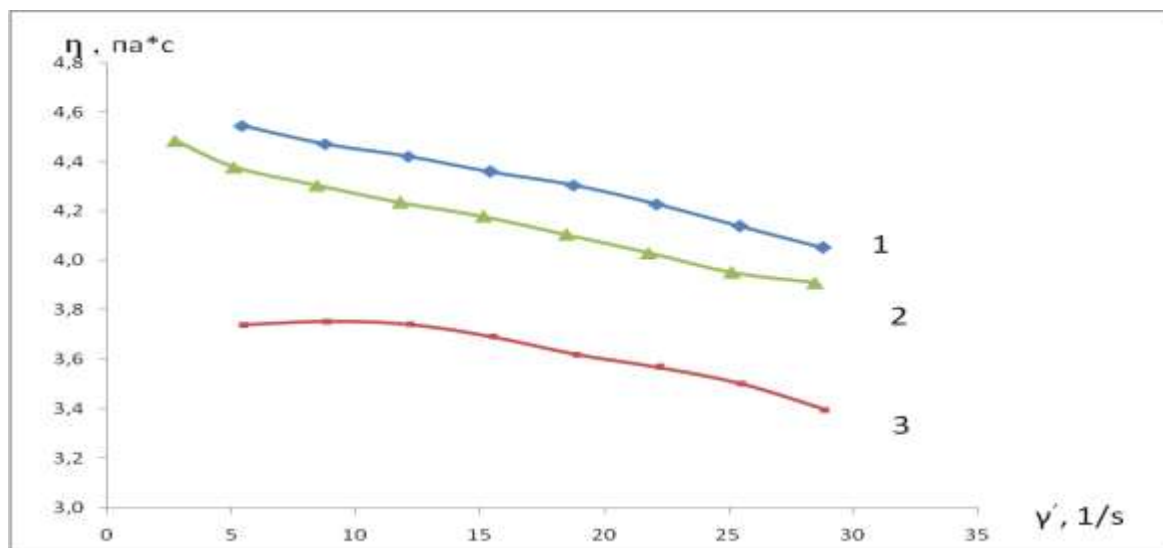


Рис. 2.3.8. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0,10$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3).

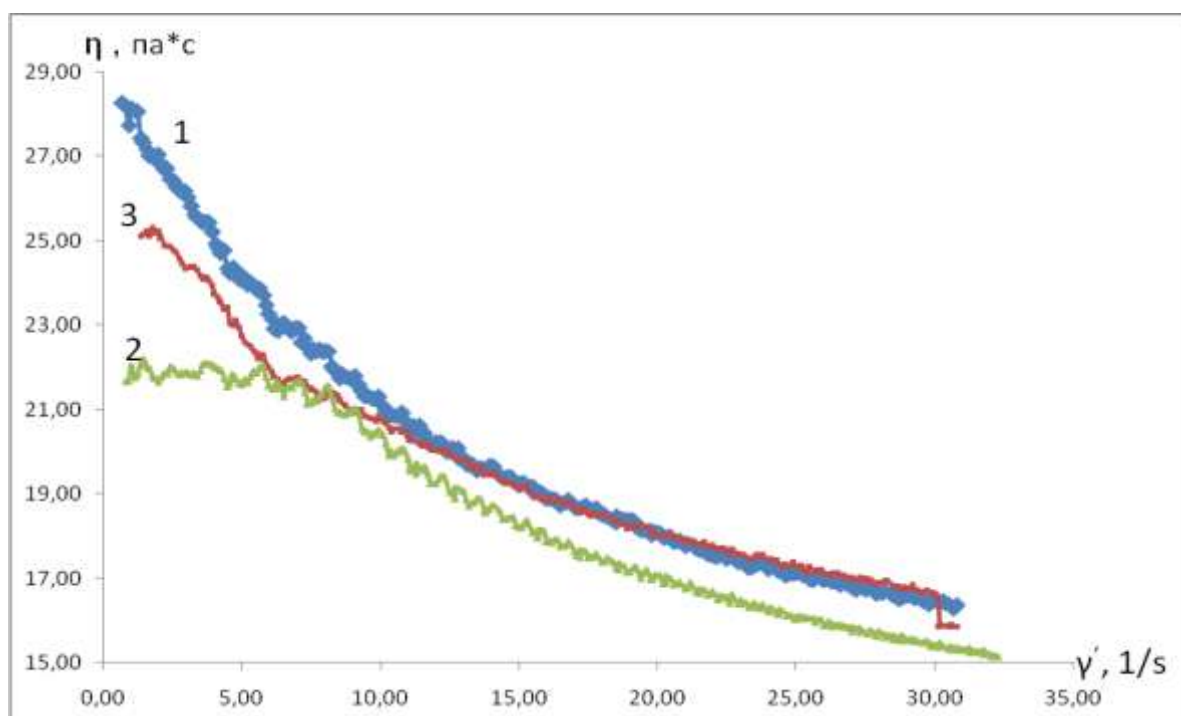


Рис. 2.3.9. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0.15$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3)

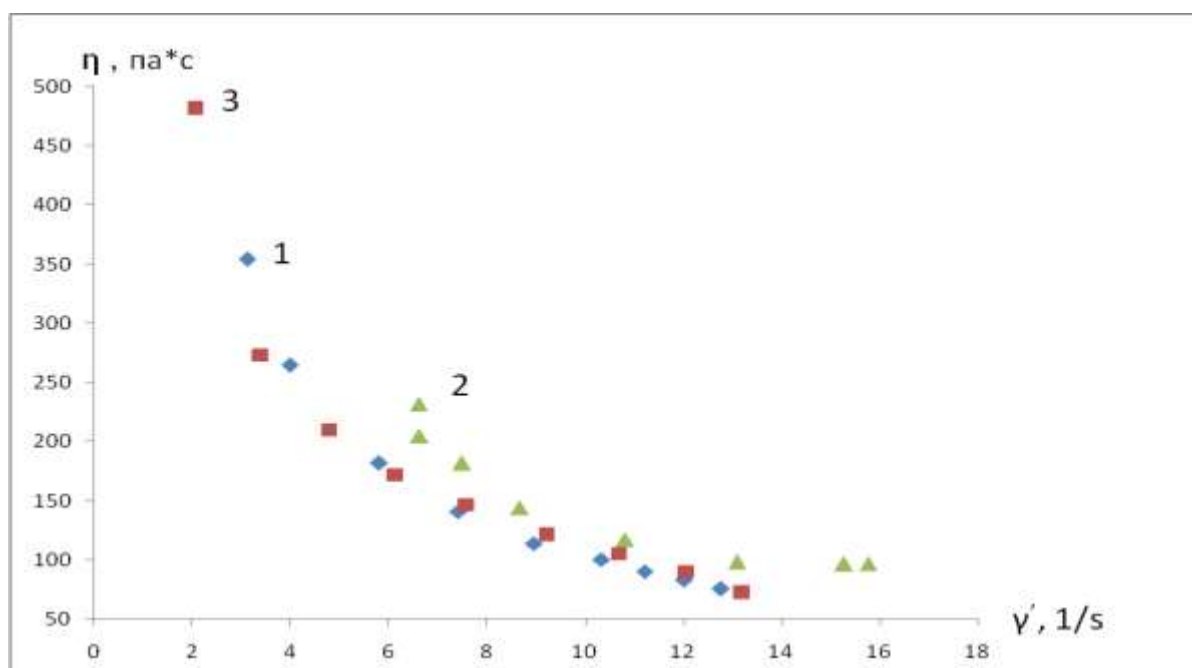


Рис. 2.3.10. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0.20$ при $H=0$ (1 \blacklozenge), $3,6 \parallel$ (2 \blacktriangle) и $3,7 \perp$ кЭ (3 \blacksquare)

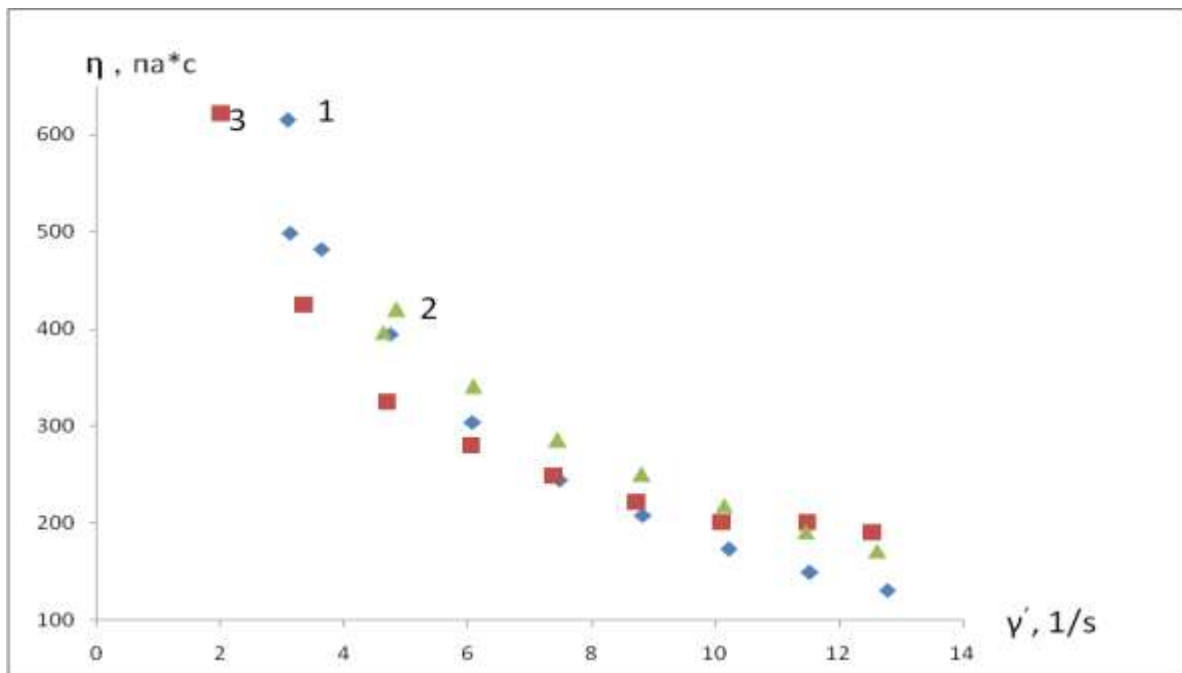


Рис. 2.3.11. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2=0,25$ при $H=0$ (1 ♦), $3,6\parallel$ (2 ▲) и $3,7\perp$ кЭ (3 ■).

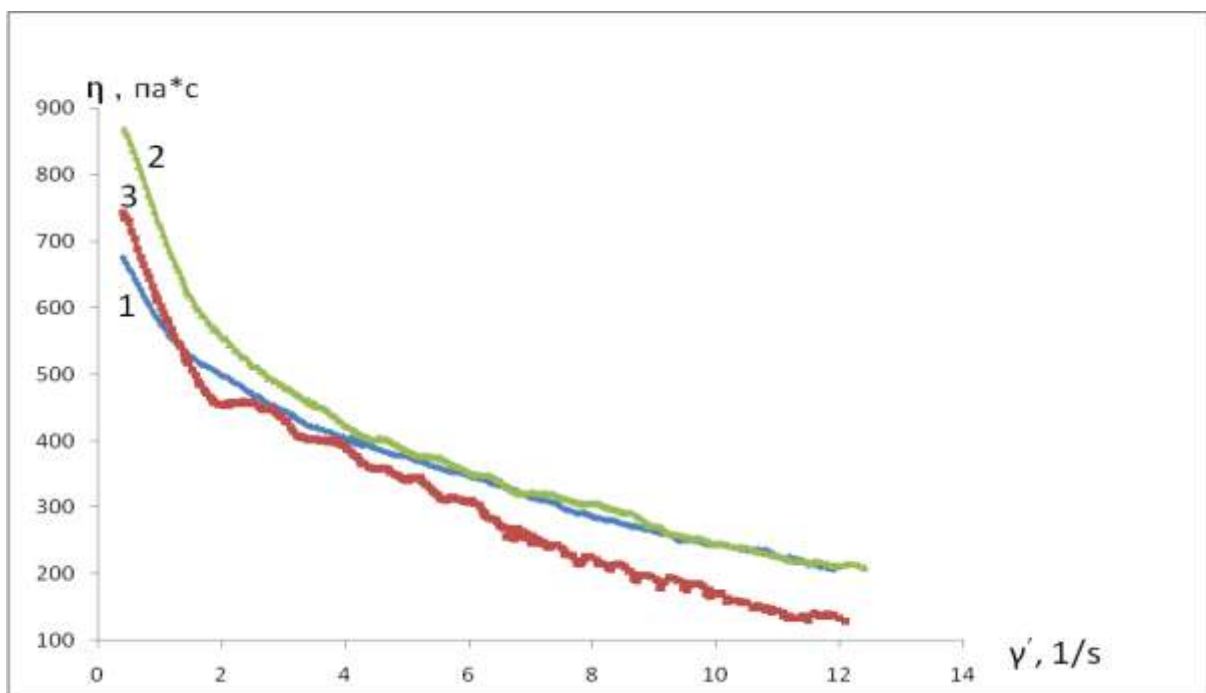


Рис. 2.3.12. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2=0.30$ при $H=0$ (1), $3,6\parallel$ (2) и $3,7\perp$ кЭ (3).

Видно, что растворы ГПЦ в воде являются неньютоновскими жидкостями. При наложении напряжения сдвига вязкость системы уменьшается, что свидетельствует о разрушении структуры раствора полимера и ориентации макромолекул в процессе деформации.

При наложении магнитного поля, вязкость системы ГПЦ – вода может увеличиваться и уменьшаться в зависимости от концентрации. Для объяснения такого поведения растворов системы ГПЦ – вода в магнитном поле была построена зависимость $\Delta\eta/\eta_0$ от массовой доли полимера при скорости сдвига 5 с^{-1} , где $\Delta\eta$ – разность величин вязкости раствора в магнитном поле и вне поля, η_0 – вязкость раствора вне поля.

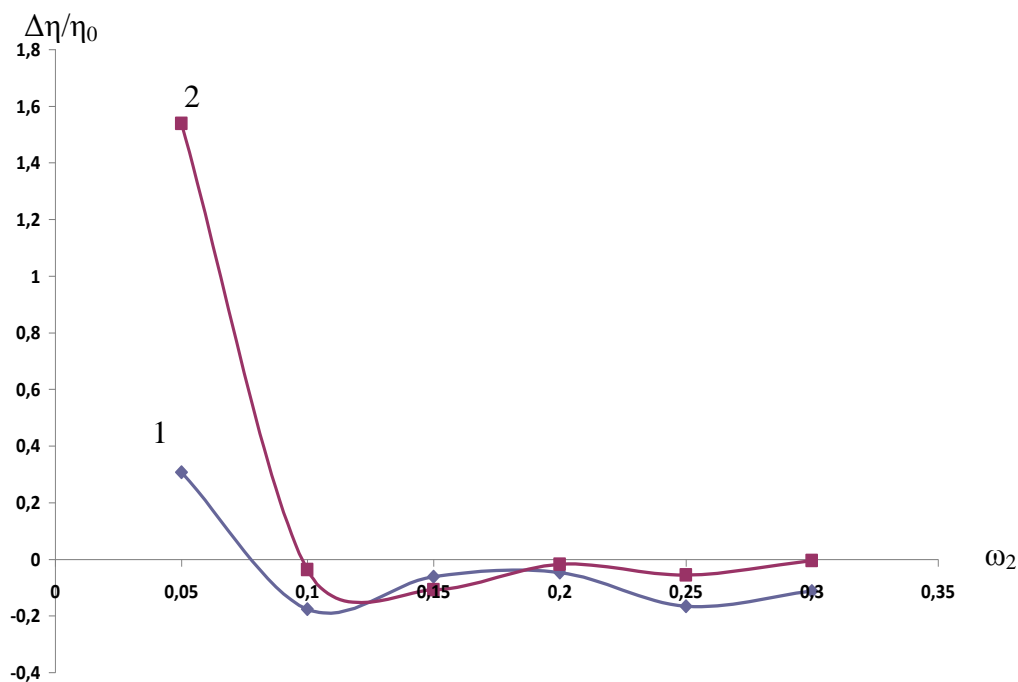


Рис. 2.3.13. Зависимость $\Delta\eta/\eta_0$ от массовой доли полимера для системы ГПЦ - вода при скорости сдвига 5 с^{-1} : $H=3,7\perp$ (1) и $3,6\parallel$ кЭ (2).

Видно, что при массовой доле ГПЦ $< 0,1$ относительная вязкость растворов в магнитном поле больше, чем вне поля, а при больших концентрациях полимера – меньше. Обнаруженное явление может быть обусловлено двумя факторами: 1 – ассоциацией макромолекул в магнитном поле, что приводит к возрастанию вязкости, и 2 – ориентацией макромолекул вдоль силовых линий магнитного поля, что приводит к уменьшению вязкости. По-видимому, первый процесс и приводит к увеличению вязкости умеренно концентрированных растворов ГПЦ при воздействии магнитного поля. При $\omega_2 > 0,1$, вероятно, преобладает ориентация макромолекул ГПЦ вдоль силовых линий магнитного поля, но усиливающееся межцепное взаимодействие препятствует протеканию ориентационных процессов. В результате происходит уменьшение вязкости растворов на достаточно малую величину.

2.4. Выводы

1. С помощью метода ротационной вискозиметрии построены зависимости вязкости от напряжения сдвига для растворов ГЭЦ-2 в ДМФА и ГПЦ в воде в магнитном поле и в его отсутствие.
2. Обнаружено, что воздействие магнитного поля приводит к уменьшению вязкости растворов системы ГЭЦ-2 – ДМФА, причём уменьшение вязкости происходит в большей степени при ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора. Уменьшение вязкости растворов ГЭЦ-2 в ДМФА, вероятно, обусловлено ориентацией длинных осей макромолекул ГЭЦ-2 вдоль силовых линий магнитного поля.
3. Обнаружено, что магнитного поле увеличивает вязкость умеренно концентрированных растворов ($\omega_2 < 0.1$) ГПЦ в воде и несколько снижает её при концентрации $\omega_2 > 0.1$. Подобное поведение, вероятно, обусловлено конкурирующими процессами ассоциации и ориентации макромолекул ГПЦ в магнитном поле.

6. Обобщение и оценка результатов исследования по проекту

Теоретические результаты

Анализ научной литературы показывает растущий интерес исследователей и практиков к магнитным жидкостям (МЖ). Объясняется это расширяющимися возможностями высокотехнологичного применения этих систем в современных наукоемких технологиях. В качестве примера можно привести использование МЖ в магнитоуправляемых демпфирующих и стабилизирующих устройствах в машиностроении, робототехнике, микромеханике; в быстродействующих микродатчиках давления и химического состава окружающей среды; в качестве магнитной смазки подшипников, работающих в сверхскоростных режимах, в условиях высокого вакуума и невесомости; в качестве герметизаторов в устройствах, работающих в химически агрессивных окружающих средах, в условиях большого изменения температур, высокого вакуума; в медико-биологических приложениях для диагностирования и лечения опухолевых заболеваний, для клеточной нанохирургии, для магнитной очистки биологических тканей от загрязнений и токсинов.

Задачей проекта было развитие теории внутренних структурных превращений и нелинейной реологии концентрированных магнитных жидкостей. Поставленные конкретные задачи выполнены полностью.

1. Развита аналитическая и компьютерная модели кинетики формирования цепочечных агрегатов в магнитных жидкостях с однодоменными и намагничивающимися частицами. Результаты аналитических и компьютерных моделей хорошо соответствуют друг другу, что свидетельствует об их адекватности.

2. Проведены экспериментальные и теоретические исследования влияния доменных структур в тонких слоях магнитных суспензий на реологические свойства этих систем. Обнаружено, что контактное трение между частицами в плотных доменах играет решающую роль в формировании вязкоупругих свойств этих систем.

3. Проведены теоретические исследования влияния цепочечных структур на особенности сценария фазового перехода «газ-жидкость» в ансамблях магнитных частиц феррожидкостей. Изучено влияние цепочек на особенности равновесных диаграмм этих фазовых переходов.

4. Развита теория динамики перемагничивания магнитных жидкостей, учитывающая эффекты взаимодействия частиц. Продемонстрировано влияние межчастичного взаимодействия на величину намагниченности и на время ее релаксации.

5. Развита теория нелинейной вязкоупругости магнитных жидкостей. Показано, что главное влияние на макроскопическую вязкоупругость оказывает эволюция внутренних гетерогенных агрегатов (кинетика их роста и разрушения) после изменения скорости течения жидкости.

6. Проведены теоретические и экспериментальные исследования нового класса магнитных жидкостей, в которых однодоменные наночастицы объединены в кластеры, диаметром, примерно, 100 нм. Показано, что такие композитные жидкости сочетают высокие магнитореологические свойства и хорошую седиментационную устойчивость, что открывает новые перспективы высокотехнологичного применения магнитных жидкостей. Проведены исследования реологических свойств магнитных жидкостей со стержнеобразными частицами.

Экспериментальные и теоретические результаты

Самоорганизация, фазовые переходы и реологические свойства жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях.

Разработаны методы получения магниточувствительных жидкокристаллических растворов жесткоцепных макромолекул (гидроксипропил-, гидроксипропил-, цианэтил-, этилцеллюлозы и др.). Изучены фазовые переходы, фазовые состояния и структура жидкокристаллических систем в статических условиях, в механическом и магнитном полях. С уменьшением молекулярной массы полимера пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, смещаются в область более высоких концентраций и более низких температур, что согласуется с теорией Флори. С увеличением полярности и потенциала ионизации молекул растворителей и при уменьшении межцепного взаимодействия между макромолекулами ЖК фаза образуется при более высоких концентрациях полимера, что не учитывается в теории Флори. Добавление жесткоцепных макромолекул одного полимера к растворам другого приводит к повышению температур образования анизотропной фазы до 10 градусов и расширению двухфазной области на фазовой диаграмме, что согласуется с теорией Флори.

Проанализировано влияние скорости сдвига, молекулярной массы и концентрации полимера, напряженности магнитного поля на фазовые ЖК переходы в механическом и магнитном полях. Внешнее поле приводит к смене типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, образованию доменов в растворах и к изменению температурно-концентрационных границ ЖК – фаз (расширению температурно-концентрационной области существования ЖК фазы). С увеличением молекулярной массы ЖК - полимера способность его макромолекул к ориентации в полях уменьшается.

Концентрационная зависимость величины ΔT (ΔT – разность температур образования ЖК фазы во внешнем поле и в его отсутствие) описываются кривой с максимумом.

Обнаружена полная аналогия между магнитным и механическим полями в их влиянии на фазовые переходы и структуру ЖК систем.

Растворы ЖК систем являются «системами с памятью»: после прекращения воздействия на них магнитного поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняется в течение многих часов.

Концентрационные зависимости вязкости и энтальпии активации вязкого течения ЖК описываются кривыми с экстремумами, концентрации которых соответствуют концентрациям «коридора» сосуществования изотропной и анизотропной фаз.

Изучены межмолекулярные взаимодействия и определены концентрационные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования жидкокристаллических фаз систем: полимер – растворитель, полимер – полимер и полимер – полимер – растворитель.. Рассчитаны концентрационные зависимости параметра Флори-Хаггинса, его энтропийная и энтальпийная составляющие, проведено их сопоставление с данными о межмолекулярном взаимодействии между компонентами.

Построены концентрационные зависимости размеров нано- и супрамолекулярных частиц в растворах эфиров целлюлозы. Обнаружен конформационный переход макромолекул клубок-спираль, приводящий к фазовому ЖК-переходу, связанному с резким возрастанием размеров ассоциатов макромолекул. Предложен «пакетный» механизм самоорганизации жесткоцепных макромолекул в растворах.

В рамках теории Флори-Хаггинса проведен анализ влияния механического поля на фазовые переходы в растворах полимеров. Предложено выражение для термодинамического параметра взаимодействия между полимерами в условиях деформирования. Получены уравнения и проведены расчеты, показывающие возможность прогнозирования смещения линий ликвидуса и спинодалей бинарных полимерных систем в механическом поле.

Проанализировано фазовое поведение ЖК систем в магнитном поле. Обнаружена линейная зависимость между ΔT и $\ln E$ (ΔT – разность температур образования ЖК фазы в магнитном поле и в его отсутствие, E - энергия магнитного поля, запасаемая растворами). Показан пороговый механизм влияния магнитного поля на ЖК - переходы в растворах полимеров. Критическое значение напряженности магнитного поля, вызывающего смещение пограничных кривых, согласуется с величиной $H_{\text{крит}}$, необходимой для фазового перехода холестерического жидкого кристалла в нематический.

Полученные результаты отвечают современному научно – техническому уровню, а данные по влиянию магнитного поля на фазовые ЖК переходы, самосборку наноразмерных молекул и реологические свойства полимерных систем не имеют аналогов в мировой литературе.

Полиэлектролитные гели как модель биополимерных систем активным откликом на внешнее воздействие.

Впервые получены прямые экспериментальные данные по энергетике взаимодействия гидрогелей синтетических полимеров с водной, водно-ацетоновой и водно-солевой средой, позволяющие количественно характеризовать интенсивность гидратации параметром взаимодействия Флори-Хаггинса χ_H . Рассчитанные на основании экспериментальных данных значения χ_H в коллапсирующих гелях вплоть до содержания ацетона 40 % остаются намного меньше критического значения 0.5, что свидетельствует о том, что в «энтальпийном» смысле растворитель остается хорошим. Это означает, что энергетический выигрыш от увеличения концентрации полимерных цепей в геле при его сжатии оказывается слишком малым для того, чтобы обеспечить термодинамические условия самопроизвольного коллапса геля в избытке жидкой среды. Этот результат заставляет пересмотреть общепринятую молекулярную картину коллапса, которая подразумевает в качестве его причины простое ухудшение энергетического взаимодействия ПАА с водной средой по мере увеличения содержания в ней ацетона. С термодинамической точки зрения единственной альтернативой энергетическому выигрышу, который не подтвердился в прямом эксперименте, является выигрыш в энтропии системы при коллапсе геля. Трудно представить, что энтропия полимерной сетки или противоионов может возрастать в процессе сжатия. Потенциально рост энтропии может быть обусловлен только разрушением сольватных оболочек и освобождением молекул растворителя в процессе кооперативной дегидратации молекулярной и надмолекулярной структуры геля.

Редиспергирование нанопорошков в водной среде с целью получения устойчивых суспензий для биомедицинских приложений

Впервые показано, что характерной чертой нанопорошков, получаемых в условиях высокоэнергетического электрического взрыва металлической проволоки, является самостабилизация суспензий в воде. Аналогичное поведение обнаруживается и в других гидроксилсодержащих жидкостях, в частности, в спиртах. Седиментационная устойчивость данных суспензий обусловлена электрокинетическим фактором - малый

размер частиц играет второстепенную роль. Применение стабилизаторов электростатического, стерического и электростерического действия не изменяют ситуацию принципиально: седиментационная устойчивость суспензии сохраняется с определенной степенью агрегирования наночастиц с образованием устойчивых агрегатов размером 70 – 130 нм. В дисперсионной среде с низкой ионной силой наиболее эффективным способом стабилизации водных суспензий магнетита является электростатический с помощью цитрата натрия. Устойчивые суспензии нанопорошков, полученные методами электрического взрыва и лазерного испарения с последующей конденсации, могут быть использованы в качестве контрастирующих веществ при ультразвуковой и магниторезонансной диагностике.

Межфазные взаимодействия и функциональные свойства полимерных композиций, наполненных магнитными порошками.

Впервые экспериментально исследована концентрационная зависимость энтальпии смешения эластомеров с магнитными наполнителями. Взаимодействие магнитных материалов с диеновыми каучуками характеризуется уменьшением энтальпии. С увеличением полярности матрицы улучшается её взаимодействие с поверхностью частиц наполнителя. Остаточная магнитная индукция не зависит от взаимодействия магнитных частиц с эластичной полимерной матрицей, а определяется только содержанием магнитного материала в композите. Коэрцитивная сила магнитоэластов зависит от состава и природы композиции. Установлена обратная взаимосвязь коэрцитивной силы магнитополимерной композиции от энтальпии межфазного взаимодействия. Механические свойства магнитоэласта более сильно, чем магнитные зависят от природы полимерной матрицы, степени дисперсности наполнителя, размеров и формы его частиц. В целом, усиление межфазного взаимодействия способствует уменьшению эластичности полимерной матрицы, проявляющемуся в снижении величины удлинения при разрыве и в увеличении значений модуля упругости и разрывного напряжения.

На экспериментальном и теоретическом уровне впервые показано, что энтальпия смешения наполненных композиций содержит два вклада противоположного знака: в области малого наполнения доминирует вклад адгезионных взаимодействий, отрицательный по знаку, а в области высоконаполненных композиций определяющее влияние оказывает положительный по знаку структурный вклад, который, по-видимому, связан с дополнительным разрыхлением стеклообразной упаковки полимера вблизи поверхности наполнителя.

Впервые показано, что полиэлектролитные феррогели, наполненные ферритом стронция или магнетитом, в постоянном магнитном поле способны сжиматься и набухать в зависимости от степени наполнения. Бинарный параметр взаимодействия сетки со средой мало зависит от степени наполнения и природы наполнителя и изменения объема, и в основном, определяется магнитным взаимодействием частиц, которое задает характер распределения частиц в объеме геля. При этом феррогель ведет себя как однородно намагниченная сплошная среда. Это обусловлено тем, что расстояния между магнитными частицами велики и их магнитное взаимодействие может быть усреднено по объему. При увеличении степени наполнения приближение однородной намагниченности перестает работать и происходит инверсия влияния магнитного поля.

Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

Работы, проводимые при выполнении проекта, имели характер фундаментальных исследований структурно-фазовых превращений в магнитных жидкостях, а также их влияния на макроскопические физические свойств этих систем. В этой области результаты исследований находятся на мировом уровне науки о магнитных жидкостях, о чем свидетельствуют публикации в высоко рейтинговых международных журналах, в том числе, в соавторстве с зарубежными коллегами из ведущих научных центров мира.

Результаты исследований используются при модификации курсов «Общая физика», «Гидромеханика», а также «Физические основы биофизики», читаемых на математико-механическом факультете; курсов «Физико-химия полимеров», «Высокомолекулярные соединения», «Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях», читаемых на химическом факультете УрФУ.

С использованием экспериментальных и теоретических результатов по теме проекта составлено 8 образовательных программ в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.2010.

По материалам третьего этапа в 2011 г. опубликовано 12 статей в журналах ВАК и зарубежных журналах (за весь период 2009 – 2011 гг. опубликована 21 статья при запланированных 10).

Защищены 10 магистерских диссертаций и две кандидатские диссертации сданы в Диссертационные Советы.

Подготовлены электронные варианты учебных пособий и монографий, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания новых явлений, механизмов или закономерностей;

- 1) Вшивков С.А. «Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях» (монография);
- 2) Вшивков С.А., Суворова А.И., Адамова Л.В., Тюкова И.С., Терзиян Т.В. "Коллоидная химия" (учебное пособие);
- 3) Вшивков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. «Термодинамика полимерных систем» (учебное пособие);
- 4) Зубарев А.Ю. «Введение в гидродинамику» (учебное пособие).

Издано:

- 1) Вшивков С.А. «Фазовые и структурные превращения жидкокристаллических наносистем в механическом и магнитном полях» - Екатеринбург. Из-во Урал. ун-та, 2011. (учебное пособие);
- 2) Вшивков С.А., Тюкова И.С. "Технология получения полимерных композиционных наноматериалов" - Екатеринбург. УрФУ (учебное пособие) (<http://elar.usu.ru/handle/1234.56789/3568>);
- 3) Вшивков С.А., Зубарев А.Ю., Сафронов А.П. "Самоорганизация, фазовые переходы и свойства анизотропных сред в магнитном и механическом полях" - Екатеринбург. АМБ, 2011 (монография).

7. Публикации результатов НИР

Статьи

1. Вшивков С.А. Самоорганизация макромолекул и фазовые жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы / С. А. Вшивков, А.Г. Галяс, Л.И. Куценко, И.С. Тюкова, Т.В. Терзиян, А.В. Шепетун // Высокомолек. соед. А. - 2011. - Т. 53, № 1. - С. 3-8.
2. Вшивков С.А. Механизм самосборки жесткоцепных макромолекул эфиров целлюлозы в растворах / С.А. Вшивков, А.Г. Галяс // Высокомолек. соед. А. - 2011. - Т. 53, № 10. - С. 1 - 10.
3. Vshivkov S.A. Effect of magnetic and mechanical fields on phase liquid crystalline transitions in solutions of cellulose derivatives / S.A. Vshivkov // Thermodynamics. Book 3. InTech. Croatia, 2011.
4. Вшивков С.А. Фазовые жидкокристаллические переходы и реологические свойства растворов эфиров целлюлозы / С.А.Вшивков, Е.В. Русинова // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84, № 10. – С. 1371 – 1379.
5. Kuzhir P. Non-linear viscoelastic response of magnetic fiber suspensions in oscillatory shear / P. Kuzhir, A. Gomez-Ramirez, M.T. Lopez-Lopez, G. Bossis, A.Yu. Zubarev // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2011. – V. 166, N. 2 – P. 373–385.
6. Borin D. Ferrofluid with clustered iron nanoparticles: Slow relaxation of rheological properties under joint action of shear flow and magnetic field / D. Borin, A. Zubarev, D. Chirikov, R. Müller, S. Odenbach // JMMM. – 2011. – V. 323, N 10. - P. 1273-1277.
7. Bossis G. Kinetics aggregation of magnetic suspensions / G. Bossis, L. Iskakova, V. Kostenko, A. Zubarev // Physica A. – 2011. – V. 390, N. 3 - P. 2655 – 2663.
8. Зубарев А.Ю. К нелинейной реологии магнитных жидкостей / А.Ю. Зубарев, Л.Ю. Искакова, Д.Н. Чириков // Коллоидный журнал. - 2011. - Т. 73, № 3. - С. 1 - 14.
9. G. Bossis, M. Microdynamics of magnetic particles dispersed in complex media / G. Bossis, M. Lopez-Lopez, A. Zubarev // International Journal of Modern Physics B. – 2011. - V. 25, N. 7 - P. 905 - 910.
10. Сафронов А.П. Параметр бинарного взаимодействия в слабо сшитых полиэлектролитных гелях вблизи порога коллапса / А.П. Сафронов, И.А. Камалов // Высокомолек. соед. А. - 2011. - Т. 53, № 3. - С. 355 - 364.
11. Калинина Е.Г. Особенности формирования тонких пленок электролита YSZ методом электрофоретического осаждения на пористых катодах / Е.Г. Калинина, А.П. Сафронов, Ю.А. Котов // Электрохимия. - 2011. - Т. 47, № 6. - С. 1 - 6.

12. Safronov A.P. DC electric fields produce periodic bending of polyelectrolyte gels / A.P. Safronov, M. Shakhnovich, A. Kalganov, I.A. Kamalov, T.F. Shklyar, F.A. Blyakhman, G.H. Pollak // Polymer. - 2011. - V. 52. - P. 2430 - 2436.

Монография и учебные пособия

1. Вшивков С.А. «Фазовые и структурные превращения жидкокристаллических наносистем в механическом и магнитном полях» - Екатеринбург. Из-во Урал. ун-та, 2011. (учебное пособие);
2. Вшивков С.А., Тюкова И.С. "Технология получения полимерных композиционных наноматериалов" - Екатеринбург. УрФУ (учебное пособие) (<http://elar.usu.ru/handle/1234.56789/3568>);
3. Вшивков С.А., Зубарев А.Ю., Сафронов А.П. "Самоорганизация, фазовые переходы и свойства анизотропных сред в магнитном и механическом полях" - Екатеринбург. АМБ, 2011 (монография).

8. Заключение

Целью проекта являлось изучение самоорганизации, фазовых переходов и свойств анизотропных нано-, супрамолекулярных и микрогетерогенных сред в магнитном и механическом полях.

Запланированный комплекс экспериментальных и теоретических исследований по Госконтракту № П330 выполнен полностью. Полученные результаты соответствуют мировому уровню, а в части исследования влияния магнитного поля на фазовые ЖК переходы, самосборку наноразмерных молекул и реологические свойства полимерных систем не имеют аналогов в мировой литературе.

Защищены 10 магистерских диссертаций и две кандидатские диссертации сданы в Диссертационные Советы.

С учётом полученных при выполнении проекта результатов разработаны 8 образовательных программ о разных курсах, читаемых на химическом и математико-механическом факультетах УрФУ, подготовлены 4 электронных варианта учебных пособий и монографий, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания новых явлений, механизмов или закономерностей, издана монография и два учебных пособия.

Проведение запланированных исследований позволяет разработать подходы к созданию магнитореологических жидкостей, вязкость которых может изменяться на несколько порядков в зависимости от напряженности приложенного магнитного поля. Это может использоваться в спецтехнике, а также при создании сенсоров, датчиков, преобразующих энергию магнитного поля в механическую.

Реализация проекта позволяет ответить на фундаментальные вопросы физики фазовых переходов в анизотропных растворах, мягких материалах и разработать надежные методы прогнозирования поведения этих систем в современных высоких технологиях.

На базе проведённых исследований и полученных результатов можно сформулировать следующий **прогноз** дальнейшего развития науки и техники в исследуемых областях по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы».

I. Основные направления работ, проводимых в мире, в области *магнитных жидкостей*, можно разделить на следующие классы:

1) Синтез новых поколений магнитных жидкостей, отличающихся от современных как типом магнитных частиц, так и несущей жидкостью. В качестве наиболее перспективных направлений здесь представляется

а) синтез МЖ со стержнеобразными частицами, а также с композитными частицами, представляющие из себя кластеры однодоменных феррочастиц, скрепленных полимерной

«шубой». Эти жидкости демонстрируют богатый набор более сильных магнито реологических свойств, чем традиционные магнитные жидкости;

б) синтез магнитных жидкостей на основе ионных жидкостей. Такие системы способны работать в намного более широком диапазоне температур, чем существующие аналоги; в условиях высокого вакуума. Кроме того, они более экологически чистые, чем современные системы на основе керосина и минеральных масел.

в) синтез магнитных гелей, эластомеров, резин и других композиций полимерных систем с магнитными нанодисперсными наполнителями.

2. Экспериментальные, теоретические и компьютерные исследования структурных и фазовых превращений в ансамблях частиц магнитных жидкостей; изучение влияния этих превращений на магнитные, реологические и другие свойства этих систем.

3. Исследования динамики магнитных нано-и мирочастиц в вязкоупругих средах под действием переменного и градиентного магнитного поля. Такие исследования проводятся, прежде всего, для оптимального использования магнитных и наночастиц в медико-биологических приложениях, таких как гипертермическая терапия опухолевых заболеваний; нанохирургия клеток; очистка биологических тканей.

С учётом вышеизложенного можно прогнозировать дальнейшее интенсивное развитие науки о нанодисперсных магнитных жидкостях во всем мире. Основные усилия исследователей, скорее всего, будут сконцентрированы на синтезе новых поколений таких систем, обладающих более богатым набором свойств, ценных для современных технологий. С большой вероятностью можно ожидать интенсификации синтеза МЖ с частицами стержнеобразной формы; с композитными частицами; с частицами из новых материалов, таких как кобальт и сплавы на его основе; магнитных жидкостей с узким распределением по размерам частиц; ионных феррожидкостей; магнитополимерных композиций. Будут проводиться исследования фундаментальных свойств новых магнитных жидкостей и исследования по углублению знаний о свойствах традиционных МЖ. Будет расширяться область использования магнитных жидкостей в медико-биологических приложениях, в точном приборостроении, в машиностроении и роботехнике.

II. Полиэлектrolитные гели

В центр исследований можно прогнозировать изучение молекулярных причин и детального механизма объемных изменений полиэлектролитных гелей под действием ионного состава и термодинамического качества среды. Эти исследования могут быть связаны с изучением изменения структуры воды в геле при внешнем воздействии:

эффекты гидрофобной гидратации и изменения активности ионов. Фактор гидрофобной гидратации, возможно, будет рассматриваться в связи с коллапсом гелей при изменении температуры. Экспериментальные исследования могут быть дополнены теоретическим описанием в рамках моделей, включающих кооперативное взаимодействие молекул воды в структуре геля. На этой основе может быть выявлена механоэлектрическая связь в полиэлектролитных гелях, на основе которой эти системы могут найти практическое применение в качестве «мягких» биомиметических актуаторов.

III. Суспензии наночастиц для биомедицинских приложений

Основная задача, требующая решения – это обеспечение диспергирования сухих нанопорошков, получаемых высокоэнергетическими методами, в жидкой среде до отдельных наночастиц. Решение этой задачи откроет возможность использования высокопроизводительных и экономически привлекательных методов получения нанопорошков для получения разнообразных суспензий промышленного и биомедицинского применения. В качестве основных направлений решения могут развиваться методы интенсивной дезагрегации, включающие механическое, ультразвуковое, электрическое, магнитное, лазерное воздействия на суспензию в сочетании с использованием стабилизаторов, обеспечивающих электростатическое отталкивание наночастиц в суспензии. Параллельно будут развиваться исследования по обеспечению стабильности суспензий в физиологических средах, включающих среды с высокой ионной силой, растворы биополимеров и низкомолекулярных физиологически активных веществ. Представляется необходимым развитие методов определения магнитных характеристик как самих нанопорошков, так и суспензий на их основе, которые могут быть использованы в конкретных биомедицинских приложениях.

IV. Наполненные магнитные композиции

Представляется перспективным исследование влияния условий формирования композиции на термодинамику межфазного взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя. Одними из наиболее важных факторов предистории, требующих экспериментального изучения, являются: качество растворителя для приготовления композиций методом полива; использование магнитного поля для создания анизотропных структур магнитного наполнителя в полимерной матрице; модификация активной поверхности нанопорошков металлов и оксидов в процессе их получения для обеспечения заданного характера межфазных сил на границе частиц наполнителя и полимерной матрицы. На основании этих исследований могут быть предложены новые композитные материалы с заданными функциональными свойствами.

9. Список используемых источников

Глава 1.

1. Heller W. Theoretical investigations on the light scattering of colloidal spheres. I. The specific turbidity / W. Heller, W.L. Pangonis // J. Chem. Phys., 1957. - V. 26, № 3. - P. 498-506.
2. Heller W. Theoretical investigations on the light scattering of spheres. XIII. The "Wavelength exponent" of differential turbidity spectra / W. Heller H.L. Bhathagar, M. Nakagaki // J. Chem. Phys., 1962. - V. 36, № 5. - P. 1163-1170.
3. Heller W. Theoretical investigations on the light scattering of spheres. XV. The Wavelength Exponent at small α values / W. Heller // J. Chem. Phys., 1964. - V. 40, № 9. - P. 2700-2705.
4. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В.И. Кленин, С.Ю. Щеголев, В.И. Лаврушин. – Из-во Саратовского университета, 1977. - 177 с.
5. Энциклопедия полимеров Т. 2. - М.: Советская энциклопедия, 1974. -1032 с.
6. Байклз Н. Целлюлоза и её производные. Т. 2. / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Иностранная литература, 1974. – 510 с.
7. Папков С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров / С.П. Папков, В.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1977. - 240 с.

Глава 2

1. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
2. Китаев Е.В., Гревцев Н.Ф. Курс общей электротехники / Е.В. Китаев, Н.Ф. Гревцев. - М.: Советская наука, 1945. - 613 с.
3. Кошкин Н.И. Справочник по элементарной физике / Н.И. Кошкин, М.Г. Ширкевич. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
4. Папков С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров / С.П. Папков, В.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1977. - 240 с.

Сокращения и условные обозначения

Глава 1

ГЭЦ – гидроксиэтилцеллюлоза

ЭЦ – этилцеллюлоза

ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза

СЗ – степень замещения

M_w – средневзвешенная молекулярная масса

ДМАА – диметилацетамид

ДМФА – диметилформамид

ω_2 – массовая доля полимера

I – интенсивность излучения

A – оптическая плотность

λ – длина волны света

τ – мутность

n – волновой экспонент

l – толщина поглощающего слоя

n_d – показатель преломления

r_w – средневзвешенный радиус

α – относительный размер

Глава 2

ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза

ГЭЦ – гидроксиэтилцеллюлоза

ДМФА – диметилформамид

η - вязкость

H – напряжённость магнитного поля

\perp - перпендикулярное направление силовых линий магнитного поля относительно оси вращения ротора

\parallel - параллельное направление силовых линий магнитного поля относительно оси вращения ротора

μ – магнитная проницаемость

$\dot{\gamma}$ - скорость сдвига.